Adsorption von Dämpfen und Gasen an Böden und Tonen und ihre Verwendung zur Oberflächenbestimmung dieser Stoffe

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Hans Kuron

aus Breslau

Referent: Professor Dr. P. Ehrenberg

Korreferent: Professor Dr. B. Neumann

Tag der mündlichen Prüfung: 25. März 1930

DRESDEN und LEIPZIG 1932

Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die Arbeit erscheint gleichzeitig in den **„Kolloid-Beiheften“** (Ergänzungshefte zur „Kolloid-Zeitschrift“), Monographien für reine und angewandte Kolloidwissenschaft, Band XXXVI, Heft 4—6. Herausgegeben von Prof. Dr. **Wo. Ostwald.** (Verlag von **Theodor Steinkopff,** Dresden und Leipzig.)

Druck von B. G. Teubner, Dresden.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543117_0071

Der Erdboden gehört zu den weitaus am verwickeltsten aufgebauten Dispersoiden. Trotzdem ist er mit als erster hinsichtlich seiner Oberflächenentwicklung untersucht worden, da nahezu alle Eigenschaften des Bodens, die seine Nutzbarkeit bedingen, mittelbar oder unmittelbar im Zusammenhang mit dieser Größe stehen. Eine umfassende Übersicht hat A. Mitscherlich in seinen „Untersuchungen über die physikalischen Bodeneigenschaften“[1]) gegeben. Da Hauptträger der Bodenoberfläche jener hochdisperse reaktionsfähige Anteil ist, den man in der neuzeitlichen Bezeichnungsweise den „adsorbierenden Bodenkomplex“ (Gedroiz[2]) nennt, so müssen auch viele wichtige chemische Bodeneigenschaften in mittelbarem Zusammenhang mit der Bodenoberfläche stehen. Wenn also Mitscherlich schon 1898 dieser Größe und ihrer Bestimmung besondere Bedeutung beilegte, so hat die Entwicklung der Bodenkunde nur weitere Stützen für die Richtigkeit dieser Anschauung geschaffen. Trotzdem können wir die Bodenoberfläche noch nicht zuverlässig bestimmen, wozu vorliegende Arbeit im Verein mit einer vorangehenden[3]) neues Material beibringen soll.

---

[1]) A. Mitscherlich, Landw. Jahrb. **30**, 361 (1901).

[2]) K. K. Gedroiz, Der adsorbierende Bodenkomplex (Dresden 1929).

[3]) H. Kuron, Ztschr. f. Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkunde **18**, 179 (1930).

I. Die Verfahren zur Ermittlung der Oberfläche von Böden und ähnlichen Stoffen.

Die Verfahren zur Bestimmung der Korngrößenverteilung von Suspensionen durch Beobachtung der Sedimentationszeiten (S. Odén[1]), G. Wiegner[2]), F. Zunker[3]) sind für unser Ziel meist nicht zu verwerten. Will man aus der erhaltenen Kornverteilungskurve auf die Oberfläche des suspendierten Stoffes schließen, so muß man stets eine bestimmte einheitliche Form der Teilchen voraussetzen und ferner die Gewißheit haben, daß alle sedimentierenden Teilchen kompakt und nicht porig gebaut sind oder Aggregate kleinerer Teilchen darstellen. Darauf, daß die erste Voraussetzung für Böden nicht zutrifft, hat schon A. Neugebohrn[4]) hingewiesen. Noch wesentlicher erscheint aber, daß die zweite Voraussetzung sicher für Böden und viele Tone unzutreffend ist[5])[6]). Dadurch wird die Anwendbarkeit aller dieser Verfahren weitgehend auf die Bestimmung der sogenannten „äußeren" Oberfläche beschränkt, von der sich aber keineswegs Schlüsse auf die Gesamtoberfläche ziehen lassen.

II. Das Adsorptionsvermögen von Böden und verwandten Stoffen und seine Verwertbarkeit für die Oberflächenbestimmung.

Von den in der Einteilung von K. K. Gedroiz (der das Wort „Adsorption" in einem ziemlich weiten Sinne, etwa von „Festhaltungsvermögen", gebraucht) als 1. mechanisches, 2. physikalisches, 3. physikalisch-chemisches, 4. chemisches und 5. biologisches Adsorptionsvermögen gegebenen Möglichkeiten scheiden 1., 4. und 5. von vornherein für uns aus. Zur Adsorption im gewöhnlichen Sinne gehören 2. und 3.[7]). Die physikalisch-chemische Adsorption Gedroiz' umfaßt alle die viel untersuchten Erscheinungen des Basenaustauschs am adsorbierenden Bodenkomplex, entspricht also der „polaren" Adsorption Freundlichs. Die Heranziehung dieser Adsorptionserscheinung für die Oberflächenermittlung ist aus folgenden Gründen aber auch nicht zuverlässig: Die physikalisch-chemische Adsorption ist auf einen austausch-

[1]) S. Odén, Internat. Mitt. f. Bodenk. **5**, 257 (1915).
[2]) G. Wiegner, Landw. Vers.-Stat. **91**, 41 (1918).
[3]) F. Zunker, Landw. Jahrb. **58**, 159 (1923).
[4]) A. Neugebohrn, Inaug.-Diss. (Breslau 1927).
[5]) W. H. Fry, U. S. Bureau of Soils Bul. 1122 (1922).
[6]) G. J. Bouyoucos, Soil Science **21**, 481 (1926).
[7]) K. K. Gedroiz, Lehre vom Adsorptionsvermögen der Böden. Deutsche Ausgabe (Dresden 1931).

fähigen hochdispersen Bodenanteil, den adsorbierenden oder kolloiden Komplex, beschränkt. Wenn man nun auch diesen kolloiden Komplex in erster Annäherung mit dem gesamten kolloiden Bodenanteil als Hauptträger der Bodenoberfläche gleichsetzen kann, so besteht doch kein Zweifel, daß jeder Boden auch eine mehr oder minder große Menge an hochdispersen Stoffen enthält, die nicht oder nur in geringem Maße zu dieser austauschenden Adsorption befähigt sind („passiver Schlamm" Ssokolowski[1]). Die Oberfläche der letztgenannten würde also durch derartige Adsorptionsmessungen nicht erfaßt werden.

Daß bei der Austauschadsorption im Boden die Verhältnisse ziemlich verwickelt liegen, scheint auch aus den in jüngster Zeit gemachten Beobachtungen (z. B. M. A. Winokurow[2]) hervorzugehen, nach denen die Adsorptionskapazität, die ein Maß des austauschenden Adsorptionsvermögens der Böden ist, innerhalb kurzer Zeiträume sehr stark schwanken kann, was durch Änderungen der Gesamtoberfläche des Bodens nicht erklärbar ist.

Zur polaren Adsorption gehört, zum mindesten zu einem großen Teil, auch die Adsorption der Farbstoffe im Boden[3] [4]) die man mehrfach für die Bestimmung der Oberfläche bzw. des Kolloidgehalts von Böden und ähnlichen Stoffen auszunützen versucht hat[5—12]). Für sie gelten demnach auch die oben angeführten Einwände. Nach Graf zu Leiningen[10]) ist auch, besonders bei sauren Farbstoffen, noch mit chemischen Reaktionen Verbindungen im Boden gegenüber zu rechnen, z. B. $CaCO_3$. Außerdem werden durch die vielfach kolloide Größenordnung der Farbstoffionen andere Verwicklungen hervorgerufen. Hierauf ist schon in der vorangehenden Arbeit[13]) näher eingegangen worden, ebenso auf die möglicherweise vorhandene Überlagerung von physikalisch-chemischer und physikalischer (polarer und apolarer) Adsorption.

Weitere Verfahren zur Oberflächenermittlung wie die von Paneth und Vorwerk[14]), v. Wartenberg und Wolff[15]) und Schmidt und Durau[16])

[1]) A. N. Ssokolowski, Journ. f. exp. Landw. **15**, 67 (1914).

[2]) M. A. Winokurow, Westsibir. Landw. Vers.-Stat. Heft 14 (1927); 20 (1928).

[3]) S. Mattson, Journ. Am. Soc. Agron. **18**, 458 (1926).

[4]) L. Michaelis u. Rona, Biochem. Ztschr. **97**, 57 (1919); zit. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1923), S. 276.

[5]) Gorski, zit. v. T. Oryng, Koll.-Ztschr. **14**, 105 (1914).

[6]) J. A. Hanley, Journ. Agric. Sci. **6**, 58 (1914).

[7]) B. Sjollema, Journ. f. Landw. **53**, 105 (1905).

[8]) H. Stremme u. B. Aarnio, Ztschr. f. prakt. Geol. **19**, 329 (1911).

[9]) R. v. d. Leeden u. F. Schneider, Internat. Mitt. f. Bodenk. **2**, 81 (1912).

[10]) W. Graf zu Leiningen, Koll.-Ztschr. **19**, 165 (1916).

[11]) P. Rohland, Koll.-Ztschr. **16**, 16 (1915).

[12]) C. Kühn, Koll.-Ztschr. **19**, 122 (1916).

[13]) H. Kuron, Ztschr. f. Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkunde **18**, 179 (1930).

[14]) Paneth u. Vorwerk, Ztschr. f. physik. Chem. **101**, 445 (1922).

[15]) v. Wartenberg u. Wolff, Ztschr. f. angew. Chem. **35**, 138 (1922).

[16]) G. C. Schmidt u. F. Durau, Ztschr. f. physik. Chem. **108**, 128 (1924).

dürften beim Boden und bei Tonen, wegen der mangelnden Einheitlichkeit dieser Adsorbentien, auf bedeutende Schwierigkeiten stoßen.

Es bleibt also nur noch die physikalische Adsorption, welche die Adsorption von Nichtelektrolyten und die äquivalente Adsorption von Elektrolyten aus Lösungen, ferner die Adsorption von Gasen und Dämpfen umfaßt. Bei der Adsorption aus Lösungen ist aber zu berücksichtigen, daß man es hier stets mit zwei Adsorptiven zu tun hat, nämlich gelöstem Stoff und Lösungsmittel, wodurch wieder die Auswertung der Adsorptionsbeobachtungen sehr erschwert wird, besonders wenn Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff in den Vordergrund treten.

Trofimow[1]) hat aus der negativen Adsorption anorganischer Salze in Böden das Volumen der „Membran"wasserschicht berechnet, die nicht als Lösungsmittel wirken kann. Dieses Volumen läßt sich aber nicht für Oberflächenberechnungen verwerten, denn wir kennen nicht die Dicke der Schicht. Außerdem ist das Volumen der Membranwasserschicht mit der Salzkonzentration veränderlich, und es ist nicht sicher, ob bei derselben Gleichgewichtskonzentration eines bestimmten Salzes für verschiedene Böden auch die Schichtdicke des Membranwassers die gleiche ist. Der hier beschriebene Versuch Trofimows steht vorläufig noch ganz vereinzelt da. Um die Ergebnisse für den vorliegenden Zweck auswerten zu können, bedürfte es noch weiterer Nachprüfung der Erscheinung, besonders an weniger verwickelten Adsorbentien, als es der Boden ist. Neuerlich hat übrigens S. Mattson[2]) diese Frage vom Standpunkt des Donnan-Gleichgewichtes in der gleichen Weise behandelt, wie dies von J. Loeb bei den Proteinen geschah.

Am übersichtlichsten liegen die Verhältnisse bei der Adsorption von Gasen und Dämpfen bzw. reinen Flüssigkeiten. Diese Art der Adsorption ist auch zuerst zur Oberflächenermittlung herangezogen worden (Mitscherlich[3—6]) und wurde auch in vorliegender Arbeit ausschließlich untersucht.

Die Verfahren von Mitscherlich zur Bestimmung der Hygroskopizität und der Benetzungswärme sind bisher immer noch die einzigen, welche Angaben über die wirkliche Gesamtoberfläche zu erhalten suchen, während die übrigen neueren Verfahren, die ihm in ihren Mitteln sehr ähnlich sind, manchmal sogar übereinstimmen[7—10]), nur

[1]) A. W. Trofimow, Journ. f. landw. Wiss. **2**, 613 (1925); **4**, 560 (1927).
[2]) S. Mattson, Soil Science **28**, 179 (1929).
[3]) A. Mitscherlich, Journ. f. Landw. **46**, 255 (1898).
[4]) A. Mitscherlich, ebenda **48**, 71 (1900).
[5]) A. Mitscherlich, Landw. Jahrb. **31**, 577 (1902).
[6]) A. Mitscherlich, Scheefer u. Floeß, ebenda **40**, 645 (1911).
[7]) E. A. Fisher, Journ. Agric. Sci. **14**, 204 (1924).
[8]) W. O. Robinson, Journ. Physic. Chem. **26**, 647 (1922).
[9]) P. L. Gile, W. H. Middleton, M. H. Fry u. M. S. Anderson. U. S. Bureau of Soils Bul. 1193 (1924).
[10]) G. J. Bouyoucos. Science n. s **60**, 320 (1924).

entweder die Menge der Kolloide im Boden oder die Art der Flüssigkeitsbindung in demselben bestimmen wollen.

Mitscherlich hat ferner versucht, die Gesamtoberfläche in „äußere" und „innere" Oberfläche zu teilen, wobei die äußere Oberfläche durch Adsorption von organischen Dämpfen, in denen der Boden nicht quillt, ermittelt wurde. Jedoch ist dies Verfahren nicht zuverlässig, denn verschiedene organische Flüssigkeiten verhalten sich dem Boden gegenüber gar nicht einheitlich. Mitscherlich erklärt dies durch besondere chemische Beziehungen zwischen Bodenoberfläche und organischer Flüssigkeit. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt L. Besemer[1]). Diese Beobachtungen sind nach den neuen Feststellungen über die polaren Eigenschaften der Molekeln nicht überraschend und werden dadurch eine befriedigende Erklärung erfahren.

P. Ehrenberg wies den Anschauungen Mitscherlichs gegenüber zunächst darauf hin, welche Veränderung der Boden erleiden müsse, wenn er der heftigen Trocknung bei erhöhter Temperatur unterworfen werde, wie sie vor der Bestimmung der Benetzungswärme erforderlich ist.[2]) Dies konnte auch Mitscherlich selbst experimentell feststellen, weshalb er weiterhin die unmittelbare Bestimmung der Hygroskopizität bevorzugte, weil man hier den Boden erst aus dem frischen oder lufttrockenen Zustande auf die Hygroskopizität bringen und dann erst trocknen kann.

Gegen die Theorie selbst, die der Berechnung der Gesamtoberfläche aus der Hygroskopizität zugrunde liegt, wandten sich P. Vageler[3]) und P. Ehrenberg[4]). Beide lehnten die Annahme einer einmolekularen Adsorptionsschicht bei Erreichung der Hygroskopizität ab. Die unter dieser Voraussetzung errechneten Gesamtoberflächen zeigen nämlich Größen, welche die der reinen Kolloide übertreffen und für schwere Böden eine Aufteilung von der Größenordnung der Ionen anzeigen würden. Ehrenberg wies darauf hin, daß im Zustande der Hygroskopizität vor allem eine kapillare Wasserbindung von der Art, wie sie Zsigmondy und seine Mitarbeiter außerordentlich wahrscheinlich machen konnten, beteiligt ist[5—7]). Auf Grund theoretischer Betrachtungen im Anschluß an Angaben von Bakker und Hatschek schließt er, daß die Dicke der adsorbierten Schicht im Zustande der Hygroskopizität nicht eine, sondern zehn Molekelschichten beträgt. In neuerer Zeit ist auch M. D. Thomas[8]) zu Ergebnissen gelangt, auf Grund deren er eine einmolekulare Adsorptionsschicht unwahrscheinlich findet.

Neugebohrn[9]) geht besonders auf die Berechtigung der Unterscheidung von gesamter bzw. äußerer Oberfläche auf Grund der Adsorption von Wasser

[1]) L. Besemer, Bot. Archiv **24**, 182 (1929).

[2]) P. Ehrenberg u. H. Pick, Gedenkboek aan J. M. van Bemmelen (1910), 194.

[3]) P. Vageler, Fühlings Ldw. Ztg. (1912), 73.

[4]) P. Ehrenberg, ebenda (1914), 725; (1915), 233.

[5]) J. S. Anderson, Inaug.-Diss. (Göttingen 1914).

[6]) W. H. Patrick, Inaug.-Diss. (Göttingen 1914).

[7]) W. Bachmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **79** (1912).

[8]) M. D. Thomas, Soil Science **11**, 409 (1921).

[9]) A. Neugebohrn, Inaug.-Diss. (Breslau 1927).

bzw. Benzol ein, und kann feststellen, daß der Unterschied der Sorptionsvolumina von Wasser und Benzol bei gleichen relativen Drucken zum großen Teil auf das Vorhandensein „permanenter" Wasserhäute auch im getrockneten Boden zurückführbar ist, die der Benetzung durch Benzol Widerstand entgegensetzten. Weiter weist Neugebohrn darauf hin, daß das Quellungsvermögen der Bodenkolloide in Wasser und Benzol notwendig verschieden sein muß, wodurch gleichfalls Unterschiede in der Aufnahme der beiden Flüssigkeiten zustande kommen. Wäre dieser zweite Vorgang allein maßgeblich, so gäbe die Differenz zwischen Wasser- und Benzolaufnahme einen gewissen Anhalt über die „innere" Oberfläche, wenn man sich auf den Standpunkt stellt, daß die Quellungsflüssigkeit ausschließlich an der Mizelloberfläche des quellenden Stoffes gebunden wird. Da aber die Benetzungsbehinderung einen erheblichen Anteil an dem Unterschiede zwischen den beiden Flüssigkeitsaufnahmen hat, und dazu schwer zu erfassen ist, so wird damit der ganze Unterschied zwischen „gesamter" und „äußerer" Oberfläche auf dem von Mitscherlich vorgeschlagenen Wege hinfällig.

Es muß überhaupt erwogen werden, ob diese Art der Trennung von „innerer" und gesamter Oberfläche eine Bedeutung hat. Unter natürlichen Verhältnissen kommt als Bodenflüssigkeit nur Wasser in Betracht. Wenn aber dem Benzol gegenüber ein bestimmter Teil der Bodenoberfläche infolge Ausbleibens von Quellung „innere Oberfläche" bleibt, so ist es höchst unwahrscheinlich, daß dies dem Wasser gegenüber genau so ist. Es ist vielmehr anzunehmen, daß bei der Quellung in Wasser ein großer Teil dieser „inneren" Oberfläche in Oberfläche verhältnismäßig weiter Kapillaren oder gar in freie Oberfläche übergeht. Denn gerade die hochkolloiden Bodenbestandteile, die bei der Benzolbenetzung einen großen Anteil der „inneren" Oberfläche liefern, sind es, die sich in Wasser durch ein großes, manchmal fast unbegrenztes Quellungsvermögen auszeichnen. Von diesem Gesichtspunkt aus verliert der Begriff der inneren Oberfläche an Wert, da er aus Bedingungen abgeleitet ist, die in der Natur derart nicht vorliegen. Anderseits können Unterschiede im Quellungsvermögen auch die Verschiedenheiten der Werte für die „inneren" Oberflächen erklären, die man bei Verwendung verschiedener organischer Flüssigkeiten beobachtet, obwohl hier noch andere Gesichtspunkte maßgeblich sind (z. B. Unterschiede in der Kompressibilität). Bedeutung könnte der von Mitscherlich angeregte Unterschied indes besitzen, wenn es gelingt, die „freie" Oberfläche von Bodenteilchen, also ihre äußere Umgrenzung, der „inneren" Oberfläche zusammengesetzter Krümel gegenüberzustellen, und ebenso dem quellungsfähigen Inhalt kolloider Haufwerke oder Einzelteilchen.

Wie man aus diesen Angaben sieht, haben sich gegen wesentliche Punkte der Mitscherlichschen Theorie so schwere Einwände erhoben, daß die weitere Anwendung des von ihm gegebenen Verfahrens auf große Bedenken stoßen mußte.

Bei dem neuen Verfahren[1]), bei dem die Wasserbindung im Gleichgewicht mit 50prozentiger H_2SO_4 verwertet wird, ist von vornherein darauf verzichtet worden, die rein adsorptiv gebundene Wassermenge im Sättigungszustande des Bodens, d. h. wenn derselbe sich im Gleichgewicht mit reinem Wasser befindet, ermitteln zu wollen. Es wäre dazu

[1]) H. Kuron, Ztschr. f. Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkunde **18**, 179 (1930).

unumgänglich erforderlich, das in diesem Zustande kapillar gebundene Wasser von dem Adsorptionswasser zu trennen, was bei der verwickelten Beschaffenheit der hochdispersen Bodenbestandteile kaum durchführbar scheint. Als Sättigungszustand ist hier nicht die Hygroskopizität angenommen worden, sondern der Wassergehalt im Gleichgewicht mit reinem Wasser. Wenn nämlich auch bei Erreichung der Hygroskopizität die Benetzungswärme praktisch gleich Null wird, so ist doch hier noch lange nicht der Endpunkt der Wasserbindung erreicht. Betrachtet man den allgemeinen Verlauf der Adsorptionsisotherme für Böden und Tone, wie er in zahlreichen Untersuchungen festgestellt wurde[1—6]), so sieht man, daß sie bei hohen Dampfdrucken sehr stark ansteigt, auf kleine Dampfdruckänderungen kommen große Änderungen der aufgenommenen Wassermengen (Fig. 1). Oberhalb der Hygroskopizität, bei welcher der relative Dampfdruck 95 Proz. beträgt, können also die Stoffe noch sehr erhebliche Wassermengen aufnehmen, um die theoretisch geforderte Sättigung zu erreichen. Daß bei einem nicht zu sehr gealterten Kieselsäuregel oberhalb des oberen Umschlagspunktes die Isotherme sich wieder der p-Achse zubiegt und ihr nahezu parallel wird, ist kein Beweis dafür, daß bei Drucken, die noch merklich kleiner als der Sättigungsdruck sind, eine Absättigung des Adsorptionsvermögens stattfinden kann. Hier liegt ein Sonderfall vor, da praktisch die gesamte Oberfläche eines starren Kieselsäuregels kapillare Oberfläche ist. Werden aber die Kapillaren mit Wasser angefüllt, wie es zwischen den Umschlagspunkten stattfindet, so sinkt auf einmal die vorher riesige Oberfläche, an der sonst weitere Adsorption stattfinden könnte, auf einen im Vergleich dazu verschwindenden Wert. Die weitere Wasseraufnahme, an der sich dann nur noch die Ausfüllung hohler Menisken beteiligt, fällt bei der Größenordnung der vorangegangenen Wasserbindung gar nicht ins Gewicht. Bei stark gealterten Gelen, die so weite Kapillaren besitzen, daß die kapillare Dampfdruckerniedrigung sehr gering ist, verschwindet

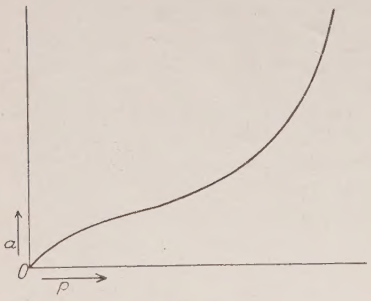

Fig. 1.

[1]) E. Löwenstein, Ztschr. f. anorg. Chem. **63**, 69 (1909).
[2]) A. N. Puri, E. M. Crowther u. B. A. Keen, Journ. Agric. Sci. **15**, 68 (1925).
[3]) M. D. Thomas, Soil Science **25**, 409 (1928).
[4]) S. Odén, Internat. Mitt. f. Bodenk. **9**, 375 (1919).
[5]) G. Keppeler, Koll.-Ztschr. **36** (Erg.Bd.), 318 (1925).
[6]) A. Neugebohrn, Inaug.-Diss. (Breslau 1927).

bekanntlich diese Erscheinung. Scheinbar kann ein derartiges Abbiegen der Isotherme bei hohen Dampfdrucken dadurch zustande kommen, daß die Gleichgewichte sich hier sehr langsam einstellen, was schon bei der Bestimmung der Hygroskopizität auffällt.

Eine sorgfältige Untersuchung hierüber von A. N. Puri[1]) hat gezeigt, daß Boden in einem Exsikkator, der mit 3prozentiger Schwefelsäure beschickt ist, 2—3 Wochen braucht, ehe er einigermaßen gewichtskonstant wird. Auf Grund dieser Feststellung kommt Puri u. a. zu dem Schluß, daß sehr viele frühere Bestimmungen des sogenannten „hygroskopischen Koeffizienten" (hygroscopic coefficient, nicht zu verwechseln mit Hygroskopizität), der den Wassergehalt des Bodens im Gleichgewicht mit Schwefelsäure der genannten Konzentration oder mit reinem Wasser wiedergeben soll, sehr unzuverlässig sind.

Eine besondere Unsicherheit wird in die Untersuchungen bei diesen hohen Dampfdrucken dadurch gebracht, daß infolge geringfügiger Temperaturschwankungen äußerst leicht Taubildung das ganze Bild stören kann. Auch hierauf ist schon in meiner vorangehenden Arbeit eingegangen worden.

Daß die kapillare Wasserbindung auch im Boden eine bedeutende Rolle spielt, steht außer Zweifel. Dies geht z. B. aus den Beobachtungen von M. D. Thomas[2]) hervor, nach denen nach dem Gefrieren von Boden die Wasseraufnahme desselben bei relativen Dampfdrucken oberhalb 85 Proz. wesentlich zurückgeht, während sie unterhalb dieses Dampfdrucks unverändert bleibt. Das ist dann ganz zwanglos durch eine Erweiterung der Bodenkapillaren bei der mechanischen Beanspruchung durch das Gefrieren des Bodenwassers zu erklären.[3])

[1]) A. N. Puri, Journ. Agric. Sci. **15**, 272 (1925).

[2]) M. D. Thomas, Soil Science **25**, 409 (1928).

[3]) Auch eine andere Beobachtung scheint auf das Vorhandensein kapillarer Wasserbindung bei höheren Dampfdrucken hinzudeuten. Betrachtet man die von Mitscherlich ermittelten Kurven, welche die Abhängigkeit der Benetzungswärme vom Anfangswassergehalt des Bodens darstellen, so sieht man, wie bei hohen Anfangswassergehalten die experimentell gefundenen Benetzungswärmen schwererer Böden stets höher liegen, als es der für niedrige Anfangswassergehalte gültigen Rodewaldschen Formel entspricht; d. h. die experimentell ermittelte Kurve erreicht erst bei weit höheren Wassergehalten die x-Achse, als die berechnete (Fig. 2). Dabei ist aber auf der x-Achse der gesamte Anfangswassergehalt angegeben, ohne Rücksicht darauf, ob darin auch kapillar gebundenes Wasser enthalten ist. Dies ist aber von Wichtigkeit für die Gültigkeit der Rodewaldschen Formel, die sich nur auf oberflächlich gebundenes Wasser bezieht. Nun kann die Gesamtwasserbindung am Boden so zustande kommen, wie es in Fig. 3 angegeben ist. Würde der Boden nur adsorptiv Wasser binden, so würde der Verlauf der Isotherme der Kurve a_1 entsprechen. In Wirklichkeit lagert sich noch die Kapillarkondensation darüber und die experimentell ermittelte Kurve entspricht dem Verlauf a_2. Die schraffierte Differenz gibt das kapillar gebundene Wasser wieder. (Über das Zustandekommen der Kurve a_2 weiter unten.) Der wirkliche Verlauf von a_1

Bei meinem eigenen Verfahren ist die kapillare Wasserbindung dadurch weitgehend ausgeschaltet, daß zur Abschätzung der Gesamtoberfläche der Wassergehalt im Wendepunkt der Wasserbindungsisotherme (Fig. 1) verwendet wurde. Wie früher eingehend begründet[1]), darf man annehmen, daß hier die Kapillarkondensation eine ganz unbedeutende Rolle spielt. Eine scharfe Prüfung für die Richtigkeit dieser Annahme ist dagegen an jener Stelle noch nicht durchgeführt. Der Wendepunkt, bis zu dem die Freundlichsche Adsorptionsgleichung galt, lag beim relativen Dampfdruck 0,383.

Berechnet man aus der Thomsonschen Formel:

$$r = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \varrho}{p_s \cdot D \cdot \ln\left(\frac{p_s}{p}\right)}$$

(σ = Oberflächenspannung der Flüssigkeit; D = Dichte derselben[2]); p_s = Sättigungsdruck des Dampfes; p = Partialdruck desselben) für 20° den Radius der Kapillaren, in der bei 0,383 relativem Druck Kapillarkondensation einsetzt, so erhält man $r = 11{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm oder $2r = 2{,}28\,\mu\mu$. Dieser Wert liegt schon sehr nahe der unteren Grenze der kolloiden Größenordnung, von der an abwärts der Begriff der Kapillarkondensation überhaupt bald den Sinn verliert.

ist bei so verwickelt aufgebauten Stoffen wie Erdboden nicht anzugeben. Die Benetzungswärme würde, wenn wir die a_1-Kurve zu bestimmen vermöchten, als Funktion der Ordinaten dieser Kurve der Rodewaldschen Gleichung gehorchen. Stellt man sie aber als Funktion von Punkten auf a_2 dar, so müssen

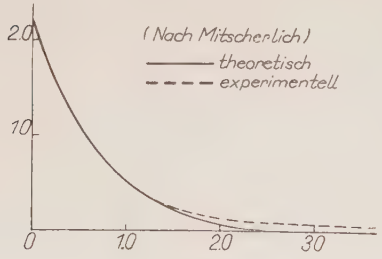

Fig. 2.

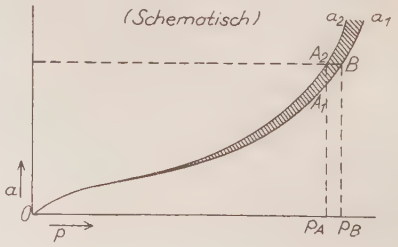

Fig. 3.

die experimentell ermittelten Benetzungswärmen höher sein, als es der Rodewaldschen Formel entspricht. Dem Wassergehalte A_2 entspricht dann eine Benetzungswärme, die zu einer Oberflächenbelegung, wie sie im Punkte A_1 herrscht, gehört. Diese Wärme ist aber größer als diejenige, die dem Anfangswassergehalt B ($= A_2$) entspricht, der bei rein adsorptiver Bindung erst bei einer höheren Oberflächenbelegung, also einem höheren Wasserdampfdruck zustande kommen würde.

[1]) H. Kuron, Ztschr. f. Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkunde **18**, 179 (1930).

[2]) ϱ = Dichte des gesättigten Dampfes.

Durch die schon genannten eigenen Untersuchungen[1]) war ferner festgestellt worden, daß die Wasserbindungsisotherme für alle untersuchten Stoffe bis zu dem Wendepunkt beim relativen Druck 0,383 gut durch die Freundlichsche Gleichung wiederzugeben war. Nur zeigten die 1/n-Werte, die als Maßstab für die Vergleichbarkeit der Wasserbindung an zwei verschiedenen Stoffen dienten, gewisse Verschiedenheiten. Besonders galt dies für den Vergleich von Böden und Tonen.

Dementsprechend ergeben sich zwei Hauptpunkte für die vorliegende Arbeit.

Es soll 1. festgestellt werden, daß wir den Wassergehalt im Wendepunkt der Isotherme tatsächlich der Oberfläche proportional setzen dürfen. Es sollen 2. die Faktoren festgestellt werden, welche die Spezifität der Adsorption beeinflussen. Schließlich soll 3. versucht werden, weitere Angaben über die absolute Größe der Oberfläche zu erhalten.

III. Die Adsorption von Kohlensäure an Böden und Tonen.

Um nachzuprüfen, daß bis zu dem Wasserdampfdruck beim Wendepunkt der Isotherme keine Verwicklungen des Adsorptionsverlaufs durch Kapillarität oder Quellung stattfinden, kann man die Adsorption des Wassers mit der von Gasen vergleichen, bei denen diese Erscheinungen ausgeschlossen sind. Sind dann die Verhältnisse zwischen den Wassergehalten im Umschlagspunkt einerseits und zwischen den adsorbierten Gasmengen bei gleichen Drucken (z. B. 760 mm), anderseits bei verschiedenen Böden die gleichen, so darf man mit allergrößter Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die hier zum Vergleich herangezogene Wassermenge ebenso wie das Gas rein oberflächlich gebunden ist.

Dieser Beweis würde nur dann nicht möglich sein, wenn bei den verschiedenen verglichenen Böden eine kapillare Bindung von Wasser der Oberfläche proportional wäre, und wenn der Proportionalitätsfaktor bei allen verglichenen Böden der gleiche wäre, was aber, abgesehen von der großen Unwahrscheinlichkeit von Kapillarwirkung bei den in Frage kommenden Dampfdrucken, im höchsten Grade unwahrscheinlich ist. Die Kapillarität wird durch viele äußere Umstände in verschiedenster Richtung beeinflußt, die örtlich große Unterschiede aufweisen, so daß eine derartige Übereinstimmung selbst bei Böden vom gleichen Typ kaum zu erwarten sein kann.

Ebenso wie es bei der Wasseradsorption durchgeführt wurde, muß auch bei der Gasadsorption eine ganze Isotherme aufgenommen werden, um ein Merkmal dafür zu haben, ob der Verlauf der Gasadsorption bei den verschiedenen Stoffen derselbe ist und diese überhaupt derart vergleichbar sind. Vergleichende Messungen von Wasser- und Ammoniak-

[1]) H. Kuron, Ztschr. f. Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkunde **18**, 179 (1930).

adsorption sind schon von M. S. Anderson und S. Mattson[1]) ausgeführt worden, jedoch für beide Adsorptive nur bei einem einzelnen Druck, so daß man z. B. im Falle von irgendwelchen Abweichungen nicht entscheiden kann, welche der beiden Adsorptionen Besonderheiten aufweist. Ältere Untersuchungen stammen von v. Dobeneck[2]) und Patten und Gallagher[3]).

Als Gas wurde von mir Kohlensäure verwendet. Bei Zimmertemperatur, bei der die Adsorptionsmessungen vorgenommen wurden, befindet sich das Gas noch nicht so weit unterhalb seiner kritischen Temperatur, daß Kapillarkondensation zu befürchten wäre. Andere Gase, die sich besonders durch ihre größere chemische Trägheit auszeichnen wie Stickstoff, Argon u. ä., werden zu schwach adsorbiert, wie Vorversuche lehrten. Die Meßfehler fallen dann zu sehr ins Gewicht und vergleichende Adsorptionsmessungen werden ungenau.

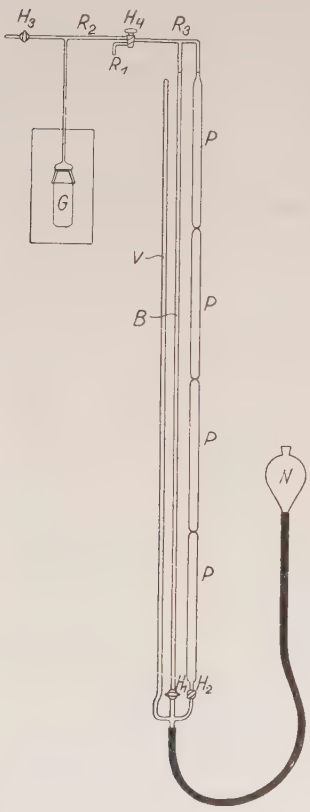

Fig. 4.

a) Die Meßapparatur.

Das Meßverfahren war ein volumetrisches. Die Apparatur, die im wesentlichen einer für diese Zwecke ausgezeichnet geeigneten, von Titoff[4]) angegebenen entspricht, ist in der nebenstehenden Abbildung (Fig. 4) schematisch dargestellt. Von den drei Rohren, die in dem Apparat vereinigt sind, entspricht P einer Gaspipette; jeder der zwischen zwei mit Marken versehenen Einschnürungen gelegene Pipettenteil hat ein Volumen von etwa 25 ccm. Das Rohr V, das mit dem Niveaugefäß N stets frei kommuniziert, bildet bei geöffnetem Hahn H_1 zusammen mit der Röhre B ein Barometer. V und B sind in der Länge von 100 cm mit einer Millimeterteilung versehen. Die Röhre B dient zugleich als Gasbürette, indem die Millimeterteilung auf ihr zugleich zur Volumenmessung verwendet wird. Von B und P aus führt ein Kapillarrohr zu dem Dreiwegehahn H_4. Von diesem weiter führt das Rohr R_1 zum Gasvorratsgefäß, das Rohr R_2 zum Gefäß G, das zur Aufnahme der adsorbierenden Substanz dient. Das Gefäß ist mit einem Hochvakuumschliff an die Apparatur angeschlossen. Über den Hahn H_3

[1]) M. S. Anderson u. S. Mattson, U. S. Bureau of Soils Bul. 1452 (1926).
[2]) A. v. Dobeneck, Wollny, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **15**, 163 (1892).
[3]) Patten u. Gallagher, U. S. Bureau of Soils Bul. 51 (1908).
[4]) A. Titoff, Ztschr. f. phys. Chem. **74**, 641 (1910).

führt ein Rohr zur Quecksilberdampfstrahlpumpe (von E. Leybold, Köln). Die Röhren V, B und P sind mit einem doppelwandigen, evakuierten Glasmantel umgeben, ebenso taucht das Gefäß H während der Messungen in ein Dewargefäß zur Vermeidung von Temperaturschwankungen. Die Temperatur konnte auf 0,5° genau eingehalten werden. Da es bei der Langwierigkeit einer Messungsreihe sehr schwierig war, die Temperatur des Adsorptionsgefäßes G auf einer wesentlich anderen Temperatur zu erhalten, als es die Zimmertemperatur war, wurden die Messungen bei der jeweiligen Zimmertemperatur ausgeführt. Diese ist von Fall zu Fall nicht sehr verschieden und die erhaltenen Adsorptionsisothermen verlieren damit nicht ihre Vergleichbarkeit.

Die Volumina der Gasbürette zwischen der obersten und der untersten Marke (v_1), der Teile der Gaspipette zwischen den Einschnürungen (v_2 bis v_5), des Rohrstücks zwischen Dreiwegehahn H_4 und den oberen Marken an B und P (v_6), schließlich des Gefäßes G und der anschließenden Röhre R_2 (v_7) müssen genau bekannt sein. v_1 bis v_6 wurden durch Wägung der in ihnen Platz habenden Quecksilbermengen bestimmt. v_7 wurde mittels Expansion einer gemessenen Gasmenge von B und P aus in das evakuierte Volumen von G und R_2 unter Anwendung des Gasgesetzes gemessen. Aus v_1 läßt sich dann auf Grund der Millimeterteilung berechnen, welches Volumen einem Millimeter der Gasbürette entspricht. Als Sperrflüssigkeit diente Quecksilber. Alle Hähne der Apparatur wurden mit weichem Ramsay-Fett gedichtet. Die Apparatur ist dann, wie Vorversuche, die sich bis zu 3 Tagen erstreckten, zeigten, vollkommen dicht.

b) Die Ausführung der Messungen.

Ist das Gefäß G mit dem zu untersuchenden Stoff von bekanntem Volumen an die Apparatur angeschlossen, so wird durch Hahn H_4 die Verbindung zwischen R_2 und R_3 hergestellt, H_1 und H_3 sind geöffnet. H_2 ist geschlossen, nachdem die ganze Gaspipette P bis zur obersten Marke mit Quecksilber gefüllt worden ist. Das Evakuieren muß bei den hier verwendeten Stoffen, wie Böden und gepulverten Tonen, sehr vorsichtig und allmählich vorgenommen werden, weil sonst leicht ein Verstäuben eintritt. Das Vakuum wird mittels eines zwischen dem Hahn H_3 und der Quecksilberpumpe eingeschalteten Manometers kontrolliert. Ist Hochvakuum erreicht, so kann man gleich an B und V den augenblicklichen Barometerstand ablesen, der für die weiteren Berechnungen bekannt sein muß. Dann wird H_3 geschlossen und das Evakuieren unterbrochen. Durch Öffnen des Hahnes H_4 nach R_1 zu und entsprechendes Schließen von H_1 läßt man ein bestimmtes Gasvolumen in die Bürette B treten. (Die Gaspipette wird bei den meisten Stoffen erst bei höheren Gasdrucken benötigt.) Dann wird wieder vorsichtig die Verbindung zwischen R_3 und R_2 hergestellt und H_1 geöffnet. Nach Einstellung des Gleichgewichts wird der Quecksilberstand in V und B abgelesen, woraus sich unter Berücksichtigung des Barometerstandes der Gleichgewichtsdruck ergibt.

Die Erreichung des Gleichgewichts ist infolge des stark porösen Charakters der verwendeten Adsorbentien, außer bei tiefen Gasdrucken (unterhalb 10 cm) recht zögernd. Sie erstreckt sich z. B. bei Böden über Stunden. Die Zeit läßt sich jedoch wesentlich abkürzen, wenn man das Gas zunächst längere Zeit unter einem Druck läßt, der etwas höher ist, als der Gleichgewichtsdruck, den man schließlich messen will. Nachdem die zugeführte Gasmenge also 20 bis 30 Minuten (je nach dem Adsorptionsvermögen und der Oberflächenbeschaffenheit des Adsorbens) mit dem Adsorbens in Berührung war, wurde das Niveaugefäß N etwas gesenkt, so daß ein niedrigerer Druck entstand, der sich jetzt ziemlich schnell (im Verlauf von Minuten) einstellte. Dies Vorgehen entspricht

dem, wie es in Freundlichs Kapillarchemie zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung bei der Adsorption aus Lösungen empfohlen wird.

Aus dem Quecksilberstand in B ergibt sich dann auch das Volumen des nicht adsorbierten Gases. Die Differenz zwischen dem zugesetzten Gasvolumen und dem nichtadsorbierten (nach Umrechnung auf den gleichen Druck) gibt das Volumen der adsorbierten Gasmenge. Die Art der Berechnung geht aus der ersten der unten angeführten Tabellen hervor. Der Ausdehnungskoeffizient der Kohlensäure wurde mit 0,00371 in Rechnung gesetzt. Die Gasdruckablesungen wurden auf 0,1 mm genau gemacht. Damit ist eine Messung beendet. Man läßt jetzt durch H_4 wieder ein neues bekanntes Volumen zutreten (wobei der in R_3 und B verbliebene Gasrest des vorher zugefügten Volumens zu berücksichtigen ist) und verfährt weiter genau, wie eben beschrieben. Bei höheren Drucken werden entsprechend dem Adsorptionsvermögen der untersuchten Substanz die Teile der Gaspipette P benützt.

In den meisten Fällen kann man nicht gleich nach Beendigung des ersten Evakuierens mit den Messungen beginnen. Die letzten adsorbierten Gasreste werden bekanntlich nur sehr langsam abgegeben. Daher wurden die zu untersuchenden Stoffe stets 24 Stunden lang im Hochvakuum stehen gelassen. Bei den meisten Tonen trat innerhalb dieser Zeit keine meßbare Gasabgabe mehr ein, was jedoch bei den Böden der Fall war. Es wurde also nach Ablauf dieser Zeit nochmals evakuiert und dann erst mit den Messungen begonnen. Das sonst hier, z. B. bei Kohle und anderen Adsorbentien, angewendete Verfahren, adsorbierte Gasreste vor den Messungen durch Erhitzen der Stoffe auf möglichst hohe Temperatur zu entfernen, ist im vorliegenden Falle nicht zulässig. Denn die Böden und z. T. auch die Tone sind schon gegen verhältnismässig geringe Temperaturerhöhungen sehr empfindlich und erleiden irreversible Veränderungen. Die erste Forderung bei den durchzuführenden Versuchen ist aber, mit Stoffen von möglichst unveränderter, natürlicher Beschaffenheit zu arbeiten. Die große Empfindlichkeit der Boden- und Tonkolloide erschwert überhaupt, wie sich auch weiter unten noch zeigen wird, sehr das Arbeiten mit den genannten Stoffen.

Die langsame Einstellung des Gleichgewichts und die zögernde Gasabgabe beim Evakuieren lassen den Gedanken aufkommen, daß hier wohl Adsorption, wie sie McBain[1]) bei Kohle wahrscheinlich machen konnte, vorliegen kann. Eine solche ist natürlich nicht unmöglich, jedoch dürfte sie bei der Zeit von $^1/_2$ Stunde, wie sie hier zum Ausgleich als genügend gefunden wurde, nicht sehr ins Gewicht fallen. Anderseits lassen sich die genannten Erscheinungen wohl auch hinreichend aus der hochkapillaren Struktur der Böden und vieler Tone erklären.

Die zu den Messungen verwendete Kohlensäure wurde einer Bombe entnommen und mittels Chlorkalzium und konz. H_2SO_4 getrocknet.

c) Die untersuchten Stoffe und ihre Vorbereitung.

Als Versuchsmaterial dienten Böden und Tone, die schon in der vorangehenden Arbeit hinsichtlich ihrer Wasseraufnahme untersucht worden waren, und zwar:

1. Braunerde von Rostersdorf,
2. Braunerde von Wegnersau,
3. Braunerde von Wersingave,

[1]) J. W. McBain, Ztschr. f. physik. Chem. **68**, 471 (1910).

4. Braunerde von Deppoldshausen,
5. Schwarzerde von Boguslawitz,
6. Ton von Gäbersdorf,
7. Ton von Gr. Almerode (fett),
8. Ton von Gr. Almerode (Glashafenton),
9. Ton von Naumburg,
10. Ton von Bunzlau,
11. Kaolin („Erde 2" der Porzellanmanufaktur Berlin).

Alle Böden waren durch ein 2 mm-Sieb gesiebt, auch Nr. 5, der in der vorangehenden Arbeit durch ein $^1/_2$ mm-Sieb gegangen war. Die Entwässerungskurve für den hier verwendeten Boden wurde neu ermittelt, desgleichen für den zum erstenmal verwendeten Kaolin (Nr. 11) und den Ton von Naumburg, der diesmal aus einer anderen Probe stammte. Eine nähere Beschreibung der Bodenarten befindet sich in der vorerwähnten Arbeit.

Bei den genannten Stoffen ist die Vorbehandlung von großem Einfluß auf das Adsorptionsvermögen. So erniedrigt eine Vortrocknung bei erhöhter Temperatur, wie mehrfach beobachtet wurde[1])[2]), erheblich das Wasserbindungsvermögen, was auf eine irreversible Veränderung der Kolloide schließen läßt. Etwas Ähnliches kann natürlich auch hinsichtlich der Gasadsorption eintreten. Andererseits ist eine Trocknung der Stoffe vor den Adsorptionsmessungen notwendig, da adsorbiertes Wasser infolge seines Dampfdrucks die volumetrischen Adsorptionsmessungen stören kann und man nicht weiß, wieviel Wasser beim Evakuieren in der Apparatur abgesaugt wird und ob die Stoffe sich dann bezüglich ihres Wassergehaltes in vergleichbarem Zustande befinden. Das mildeste und dementsprechend langwierigste Verfahren ist die Trocknung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur über konzentrierter Schwefelsäure. In der vorangehenden Arbeit konnte festgestellt werden, daß die irreversiblen Veränderungen, wie sie in einem Rückgang der Wasseradsorption zum Ausdruck kommen, dabei verhältnismäßig gering sind. Dieses Verfahren wurde zunächst ausschließlich angewendet. Dabei erforderte die Trocknung der benötigten Stoffmengen (etwa 50 g) von Lufttrockenheit bis zur völligen Gewichtskonstanz bei kolloidreicheren Stoffen 8 und mehr Wochen. Die Böden und Tone wurden zunächst gemeinsam in großen Exsikkatoren vorgetrocknet und schließlich in kleinen Mitscherlich-Exsikkatoren einzeln auf Gewichtskonstanz gebracht.

[1]) P. Ehrenberg u. H. Pick, Gedenkboek aan J. M. van Bemmelen (1910), 194.

[2]) A. N. Puri, E. M. Crowther u. B. A. Keen, Journ. Agric. Sci. **15**, 68 (1925).

Proben derselben Stoffe wurden weiterhin nach Mitscherlich im Vakuum bei 100° über P_2O_5 getrocknet, um festzustellen, ob diese Behandlung einen Einfluß auf die Gasadsorption hat, bzw. ob es zulässig ist, das Trocknungsverfahren abzukürzen. Hierbei wird die Gewichtskonstanz nach höchstens achtstündigem Trocknen erreicht.

Die trockenen Stoffe wurden aus den Wägegläsern möglichst schnell in das Gefäß G der Adsorptionsapparatur übergeführt und nach dem Verschließen desselben mit einem Gummistopfen gewogen.

d) Die Bestimmung der Dichte der untersuchten Stoffe.

Für die Adsorptionsmessungen muß das Volumen der Substanzeinwage bekannt sein, also das spezifische Gewicht der Stoffe bestimmt werden. Als Pyknometerflüssigkeit wurde ein hochprozentiger Alkohol gewählt, der vor Wasser den Vorzug hat, daß in ihm die Quellung zum mindesten bedeutend schwächer ist, als in Wasser. In Wasser sind infolge der Volumkontraktion beim Quellen die scheinbaren Dichten von Boden stets größer als beispielsweise in Toluol[1]). Wegen der Benetzungsschwierigkeiten bei dieser Flüssigkeit wurde Alkohol verwendet. In ihm wird auch, zum Unterschied vom Wasser, der hochdisperse Bodenanteil nicht suspendiert, es tritt ein schnelles Absitzen ein, weshalb mit dem Auslauf beim Aufsetzen des Stopfens auf das gefüllte Pyknometer keine Substanz verlorengehen kann. Die Substanzeinwagen wurden zunächst, bis das Pyknometer etwa halb voll war, mit Alkohol überschichtet und unter zeitweiligem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen. Dann war stets die ganze Masse durchtränkt und keine Luft mehr in ihr vorhanden. Die ermittelten Werte sind folgende:

Boden von Rostersdorf	2,68
Boden von Wegnersau	2,66
Boden von Wersingave	2,66
Boden von Deppoldshausen	2,70
Boden von Boguslawitz	2,65
Ton von Gr. Almerode (fett)	2,70
Ton von Gr. Almerode (Glashafenton)	2,70
Ton von Gäbersdorf	2,73
Ton von Naumburg	2,69
Ton von Bunzlau	2,70
Kaolin („Erde 2“)	2,69

[1]) M. S. Anderson u. S. Mattson, U. S. Bureau of Soils Bul. 1452 (1926).

e) Die Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der Messungen an den mild getrockneten Böden sind in den Tabellen 1—5[1]) und den Figuren 5 (p-a-Kurven) und 6 (log p-log a-Kurven) zusammengestellt. Die p-a-Kurven haben den üb-

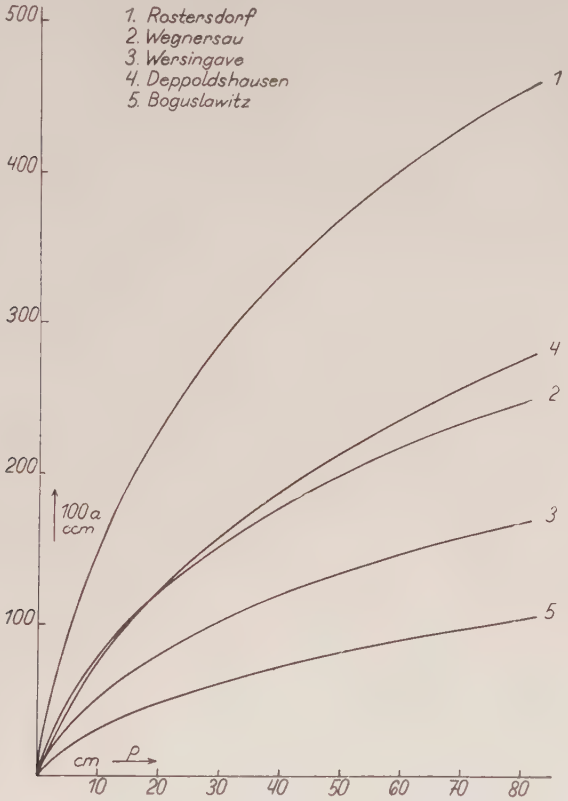

Fig. 5. Adsorption von CO_2 an Böden.

lichen Verlauf der Gasadsorptionsisothermen. Die log p-log a-Kurven zeigen, daß die einfache Beziehung

$$a = \alpha\, p^{1/n}$$

angenähert Gültigkeit hat. Sie sind angenähert gerade Linien, die schwach konkav nach der log p-Achse zu sind, ein Verlauf, wie er auch bei der Adsorption an Kohle und anderen Stoffen in diesem Temperaturgebiet festgestellt wurde. Bei tiefen Drucken ist deutlich das Bestreben der logarithmischen Funktion festzustellen, sich dem Steigungswinkel

[1]) Der Raumersparnis halber sind nur in der ersten der angeführten Tabellen sämtliche Werte der Rechnung angeführt.

45° zu nähern. Man kann deshalb wohl annehmen, daß auch hier bei ganz tiefen Drucken das Henrysche Gesetz Gültigkeit hat, wie schon oft bei Gasadsorptionen festgestellt wurde.

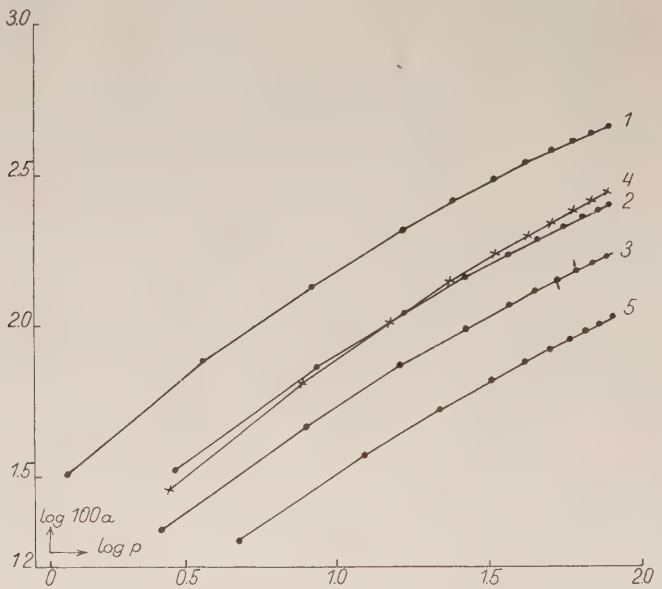

Fig. 6. Adsorption von CO_2 an Böden.

Tabelle 1.

Rostersdorf$_{20}$.[1])

Barometerstand: 752,9 mm; t: 19,0°; Einwage: 49,411 g.

log p	p	Zugefügtes Volumen	Gesamtvolumen	Nichtadsorbiertes Volumen	Adsorbiertes Volumen	100a	log 100a
0,111	1,29	18,22	18,22	0,95	17,27	32,35	1,510
0,562	3,65	25,32	43,54	2,62	40,92	76,64	1,884
0,922	8,36	37,05	80,59	9,00	71,59	134,08	2,127
1,222	16,66	48,12	128,71	18,38	110,33	206,64	2,315
1,386	24,33	35,59	164,30	27,44	136,86	256,33	2,409
1,522	33,24	35,02	199,32	38,21	161,11	301,75	2,480
1,627	42,35	32,34	231,66	49,49	182,17	341,19	2,533
1,711	51,38	29,27	260,93	61,02	199,91	374,41	2,573
1,780	60,19	23,49	284,42	69,34	215,08	402,83	2,605
1,839	68,96	20,77	305,19	77,03	228,16	427,33	2,631
1,894	78,27	18,66	323,85	83,62	240,23	449,92	2,653

[1]) Der Index bezieht sich auf die Temperatur der Vortrocknung.

Tabelle 2.
Wegnersau$_{20}$.
B: 741,9 mm; t: 18,7°
Einwage: 30,137 g.

p	100a
2,94	33,11
8,60	72,54
16,79	109,53
26,50	143,09
36,55	170,35
45,95	192,10
55,73	210,09
64,52	225,33
72,51	237,50
79,31	247,32

Tabelle 3.
Wersingave$_{20}$.
B: 749,7 mm; t: 18,3°
Einwage: 50,373 g.

p	100a
2,64	21,03
8,02	46,42
16,27	72,69
26,56	96,69
37,06	116,46
45,12	129,25
53,02	139,94
61,37	149,84
69,21	158,73
77,04	165,98

Tabelle 4.
Deppoldshausen 1$_{20}$.
B: 755,0 mm; t: 19,8°
Einwage: 36,202 g.

p	100a
2,79	28,58
7,75	64,09
15,08	101,74
23,70	138,60
33,18	170,40
42,11	194,30
50,87	216,90
59,38	236,07
68,10	254,05
76,86	270,94

Tabelle 5.
Boguslawitz$_{20}$.
B: 758,1 mm; t: 19,5°
Einwage: 34,030 g.

p	100a
4,75	19,55
12,43	37,18
21,96	52,49
32,36	65,61
41,74	75,64
50,51	83,27
58,30	89,50
65,00	94,56
72,63	99,86
80,11	105,11

Obwohl die genannte Beziehung $a = \alpha p^{1/n}$ nicht streng erfüllt ist, so wurde sie doch für die weiter unten beschriebenen Vergleiche herangezogen, da diese Gleichung die einfachste ist, und auch bei den aus kinetischen oder ähnlichen Betrachtungen abgeleiteten Adsorptionsgleichungen das Druckgebiet, in dem sie Gültigkeit haben, meist beschränkt ist. Schließlich hatte sich diese Formel auch bei den bisher vorgenommenen Adsorptionsmessungen mit Wasser gut bewährt.

Bemerkenswert ist, daß auch hier (1/n) verhältnismäßig hohe Werte hat. Auch bei der Adsorption an den hier untersuchten Stoffen nimmt

die Kohlensäure offenbar eine Ausnahmestellung ein, da man nach der Lage ihrer kritischen Temperatur einen kleineren (1/n)- Wert bei der Temperatur, unter der die Messung ausgeführt wurde, erwarten sollte. Diese Unregelmäßigkeit ist bei Kohlensäure mit Kohle als Adsorbens schon öfters beobachtet worden (z. B. I. Homfray[1]), und scheint demgemäß für das Gas kennzeichnend zu sein.

Jetzt soll der Vergleich des relativen Adsorptionsvermögens für Gas und Wasser, wie oben auseinandergesetzt, als Merkmal dafür dienen, ob man die Menge des adsorbierten Wassers der Oberfläche proportional setzen darf. Besonders geeignet sind hierfür die Böden 1, 2 und 3, die auf Grund ihrer sehr nahe beieinander liegenden (1/n)-Werte bei der Wasseradsorption bezüglich dieses Adsorptivs streng vergleichbar sind, während die (1/n)-Werte von 4 und 5 etwas nach oben bzw. unten abweichen. In Tabelle 6 sind die Werte von $(1/n)_{20}^{H_2O}$ und $(1/n)_{20}^{CO_2}$ angegeben. Wie man sieht, sind auch die mittleren Adsorptionsexponenten der Kohlensäure für die Böden 1, 2 und 3 einander gleich, die Böden sind also auch hinsichtlich der Kohlensäureadsorption miteinander vergleichbar. Boden 5 zeigt diesmal keine Abweichung, dagegen ist $(1/n)_{20}^{CO_2}$ für Boden 4 etwas höher; der Unterschied liegt also in derselben Richtung wie für $(1/n)_{20}^{H_2O}$. Daß dieser Boden stets in dem Verlauf seiner Adsorptionsisotherme von den anderen Böden abweicht, ist möglicherweise auf seinen ungewöhnlich hohen Gehalt an Kalziumkarbonat zurückzuführen. Die anderen Böden sind karbonatfrei[2]). Die Erscheinung kann aber auch durch abweichende spezifische Oberflächeneigenschaften dieses sehr tonähnlichen Bodens bedingt sein.

Tabelle 6.

Boden	$\left(\frac{1}{n}\right)_{20}^{H_2O}$	$\left(\frac{1}{n}\right)_{20}^{CO_2}$	A_{H_2O}	A_{CO_2}
Boguslawitz (Nr. 5) . .	0,447	0,605	0,78	0,62
Wersingave (Nr. 3). . .	0,497	0,605	1	1
Wegnersau (Nr. 2) . . .	0,503	0,605	1,48	1,47
Deppoldshausen (Nr. 4) .	0,530	0,660	1,61	1,64
Rostersdorf (Nr. 1). . .	0,495	0,605	2,76	2,70
(Kaolin	0,480	0,679	0,605	0,67)

Jedenfalls deutet die ausgezeichnete Übereinstimmung der 1/n-Werte bei den Böden 1, 2 und 3 darauf hin, daß diese Braunerden in ihren

[1]) I. Homfray zit. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1923), 162f.
[2]) Bestimmt mit dem Scheiblerschen Apparat.

spezifischen Oberflächeneigenschaften einander fast gleich sind. Dies ist auch nach den neueren Kenntnissen über den adsorbierenden Bodenkomplex, der ja wahrscheinlich die Hauptmasse der hochdispersen Phase ausmacht, wohl verständlich. Die gleichmäßige Beschaffenheit der Haupteigenschaften des adsorbierenden Komplexes, wie Gehalt an adsorbierten Basen, Aufteilungsgrad usw. für große Bodengebiete bildet geradezu die Grundlage der Bodenklassifikation nach Gedroiz. So konnten auch A. F. Tjulin[1]) und N. Sokolow[2]) zeigen, daß für verschiedene Tschernoseme die chemische Beschaffenheit (ausgedrückt durch das Verhältnis von Adsorptionskapazität zu Kohlenstoffgehalt des Komplexes) ziemlich gleich ist. Auch die zahlreichen Analysen des Bureau of Soils deuten nach dieser Richtung, obwohl das Material von den Amerikanern, wie Gedroiz hervorhebt, nicht nach einem ganz richtigen System gesammelt ist. Eine ähnliche Übereinstimmung, wie bei Tjulin, mit dem Unterschiede, daß hier die organische Substanz keine sehr wesentliche Rolle spielt, ist auch bei unseren Braunerden zu erwarten, die allerdings in dieser Richtung fast noch gar nicht erforscht sind. Die vorliegenden Befunde geben einen diesbezüglichen Hinweis, denn es ist vielleicht anzunehmen, daß man aus der Ähnlichkeit des Adsorptionsverlaufes auch auf eine weitgehende Ähnlichkeit hinsichtlich der chemischen Beschaffenheit des adsorbierenden Komplexes dieser Böden schließen darf.

Die zum Vergleich der Böden dienenden adsorbierten Gasmengen bei 760 mm Gleichgewichtsdruck sind ebenfalls in Tabelle 6 angegeben unter A_{CO_2}, ferner die im Gleichgewicht mit 50prozentiger Schwefelsäure adsorbierten Wassermengen (als A_{H_2O}), wobei die von dem Boden von Wersingave aufgenommenen Mengen gleich 1 gesetzt wurden. Tatsächlich ist für die Böden 1, 2 und 3 das Verhältnis für Wasser- und für Kohlensäure genau das gleiche. Der Unterschied bei Boden 5 ist nicht verwunderlich, da bei diesem Boden auch $(1/n)_{20}^{H_2O}$ einen abweichenden Wert hat, was auf einen etwas anderen Gang der Adsorption hindeutet. Bei Boden 4 ist die Übereinstimmung ebenfalls auffallend gut; das besagt aber nicht so viel, denn, wie Fig. 6 zeigt, ist bei tiefen Drucken für ihn die Adsorption sogar etwas geringer, als an Boden 2. Immerhin dürfte der relative Adsorptionswert dieses Bodens für CO_2 mit steigendem Druck sich auch nicht mehr sehr wesentlich ändern, da ja bei hohen Drucken die Verschiedenheiten, welche die Adsorptionsisothermen bei

[1]) A. F. Tjulin, Mitt. d. Ldw. Vers. Stat. Perm 1 (1927).

[2]) N. Sokolow, Mitt. d. Abt. f. Ackerbau d. Staatl. Inst. f. Exp. Agron. Leningrad Nr. 34 (1930).

tiefen Drucken zeigen, immer mehr verschwimmen, indem die Formel $a = \alpha\, p^{1/n}$ dort ganz versagt und die Kurven bestrebt sind, der p-Achse parallel zu werden. Damit verliert auch die Übereinstimmung der relativen Werte beim Boden 4 zum Teil ihren zufälligen Charakter. Jeden-

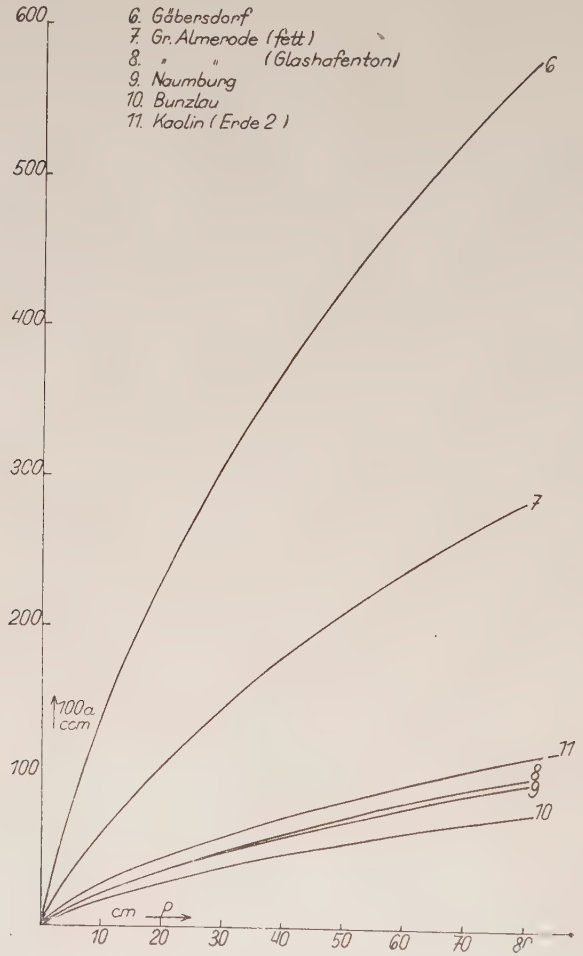

Fig. 7. Adsorption von CO_2 an Tonen.

falls ist aber durch die ausgezeichnete Übereinstimmung bei den streng vergleichbaren Böden 1, 2 und 3 bewiesen, daß man die Wassergehalte im Wendepunkte der Adsorptionsisothermen der Oberfläche des Bodens proportional setzen darf. Allerdings wird, wie aus den geringen Verschiedenheiten der (1/n)-Werte hervorgeht, der Proportionalitätsfaktor nicht immer

ganz genau derselbe sein. Hierauf wird weiter unten zurückgekommen werden.

Tabelle 7.
Gäbersdorf$_{20}$.
B: 754,3 mm; t: 17,9°
Einwage: 44,030 g

p	100a
2,45	49,84
10,84	139,89
18,28	219,12
27,73	287 33
36,97	347,19
45,25	399,44
53,78	455,38
61,60	484,50
69,04	517,91
76,03	548 63

Tabelle 8.
Groß Almerode (fett)$_{20}$.
B: 758,3 mm; t: 17,6°
Einwage: 26,640 g

p	100a
2,66	22,40
7,43	50,07
15,15	86,59
26,44	131,42
36,54	167,46
45,78	196,08
53,85	218,51
61,26	239,74
70,89	260,95
78,01	275,67

Tabelle 9.
Groß Almerode (Glashafenton)$_{20}$.
B: 762,7 mm; t: 17,5°
Einwage: 32,768 mm

p	100a
5,14	12.80
12,32	25,74
20,79	38,31
29,91	50,44
38,90	61,29
47,57	71,24
55,82	79,89
65,47	88,78
74,90	97,06

Tabelle 10.
Naumburg 1_{20}.
B: 740,5 mm; t: 17,0°
Einwage: 19,716 g

p	100a
7,70	18,36
17,23	32,96
25,45	43,14
33 25	51,37
40,69	58,62
48,83	72,33
57,94	80,00
66,95	86,23
75,74	94,28

Tabelle 11.
Bunzlau 2_{20}.
B: 765,6 mm; t: 16,8°
Einwage: 32,505 g

p	100a
5,96	11,20
13,90	21,88
23,02	32,09
32,36	41,43
41,56	49,74
50,13	56,98
57,96	63,25
66,25	68,47
74,36	74,16
81,47	78,86

Tabelle 12.
Kaolin („Erde 2")$_{20}$.
B: 758,0 mm; t: 18,0°
Einwage: 40,159 g

p	100a
5 23	17,79
12,88	33,29
21,65	48,48
31,20	61,39
40,28	73,64
49,51	83,17
58,12	93,05
67,10	101,18
75,09	109,48
81,28	114,88

Für die Tone[1]) war von vornherein keine so gute Übereinstimmung zwischen Wasser- und Gasadsorption zu erwarten, wie schon aus den viel größeren Verschiedenheiten der $(1/n)_{20}^{H_2O}$-Werte hervorgeht, wo-

[1]) Tabellen 7—12; Fig. 7 u. 8.

gegen die $(1/n)_{20}^{CO_2}$-Werte gleichmäßiger sind (Tabelle 13). Die (1/n)-Werte für Wasser stammen zum Teil aus der vorangehenden Arbeit, zum Teil wurden sie neu bestimmt, da das hier verwendete Material teilweise nicht mehr aus dem gleichen Vorrat stammte. Entsprechendes gilt von den Wassermengen, die im Gleichgewicht mit 50prozentiger Schwefelsäure adsorbiert werden. In der Tabelle sind wieder relative A-Werte, bezogen auf den Ton von Bunzlau als Einheit, einander gegenübergestellt.

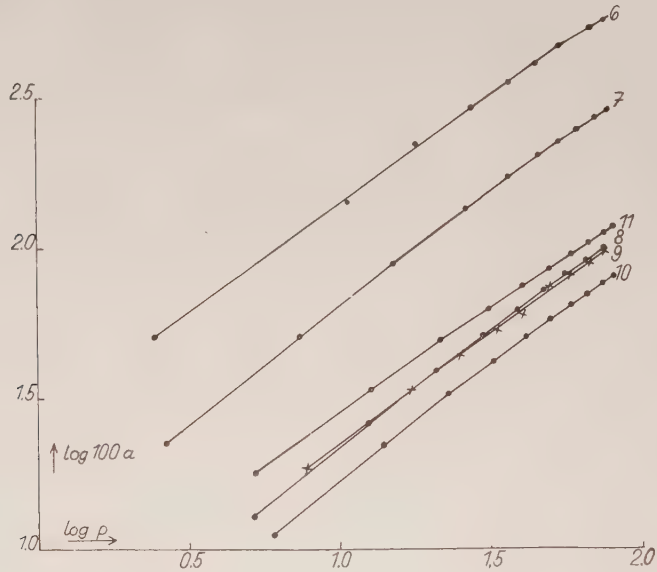

Fig. 8. Adsorption von CO_2 an Tonen.

Tabelle 13.

Ton	$\left(\frac{1}{n}\right)_{20}^{H_2O}$	$\left(\frac{1}{n}\right)_{20}^{CO_2}$	A_{H_2O}	A_{CO_2}
Gäbersdorf	0,545	0,713	7.55	7,37
Groß Almerode (fett) . .	0,574	0,736	3,44	3,63
Kaolin	0,480	0,679	1,30	1,47
Groß Almerode (Ght.) .	0,554	0,760	1,63	1,31
Naumburg 1	0,523	0,720	1,19	1,25
Bunzlau 2	0,548	0,734	1	1

Obwohl hier die Übereinstimmung wesentlich schlechter ist, so bleibt doch die Reihenfolge im allgemeinen die gleiche. Der Kaolin ist seinem $(1/n)_{20}^{H_2O}$ nach angenähert mit den oben beschriebenen Böden

vergleichbar und wurde daher auch in Tabelle 6 aufgenommen. Es zeigt sich, daß tatsächlich seine auf den Boden 3 als Einheit bezogenen relativen Adsorptionswerte für Wasser und Kohlensäure angenähert gleich sind.

Vergleicht man die (1/n)-Werte der Tone für Kohlensäure mit den entsprechenden der Böden, so ergibt sich, daß die ersten immer größer sind, als die zweiten. Wie in der vorangehenden Arbeit festgestellt werden konnte, sind auch die (1/n)-Werte für Wasser bei Tonen immer größer, als bei Böden. Hierin scheint eine spezifische Oberflächeneigenschaft der Adsorbentien zum Ausdruck zu kommen, die von der Art der Adsorptive wenig abhängt. Es wäre daher wichtig, diese Erscheinung noch mit anderen Adsorptiven nachzuprüfen. Sogar die Richtungen der Abweichungen bei den (1/n)-Werten für Wasser und Kohlensäure stimmen annähernd überein. $(1/n)_{20}^{CO_2}$ ist für die beiden Gr. Almeroder Tone am größten, es folgt der Bunzlauer, Naumburger und Gäbersdorfer Ton, und schließlich der Kaolin, der sich schon den Werten der Böden nähert. Entsprechend gruppieren sich die Adsorptionsexponenten für Wasser. Erinnert man sich daran, daß auch bei den Böden eine derartige Übereinstimmung für den Tonboden von Deppoldshausen im Vergleich zu den vier anderen Böden gefunden wurde, so erscheint dies Parallelgehen der Werte nicht zufällig.

Wie schon erwähnt, wurden die bisher besprochenen Stoffe hinsichtlich ihrer Gasadsorption nicht nur nach der milden Vortrocknung bei Zimmertemperatur über konzentrierter Schwefelsäure geprüft, sondern es wurde versucht, ob ein kürzeres, energischeres Trocknungsverfahren anwendbar ist, ohne daß man die adsorptiven Eigenschaften des natürlichen Stoffes bedeutend verändert.

Als beschleunigender Faktor bei der Trocknung kam nur noch erhöhte Temperatur in Frage. Die Boden- und Tonproben wurden im Wasserdampf nach einer von Mitscherlich angegebenen Weise in halbkugelförmigen Exsikkatoren über P_2O_5 getrocknet, bis Gewichtskonstanz erreicht war. Da die Proben über konzentrierter Schwefelsäure vorgetrocknet waren, so konnte dies nach höchstens 8 Stunden erreicht werden. Untersuchungen über den Einfluß der Vortrocknung bei erhöhten Temperaturen auf die Wasseradsorption von Böden im Laboratorium von B. A. Keen[1]) zeigten eine deutliche Abnahme des Adsorptionsvermögens bei allen Dampfdrucken nach vorherigem Erhitzen, die um so größer ist, je höher die Erhitzungstemperatur war. Die stärksten

[1]) A. N. Puri, E M. Crowther und B. A. Keen, Journ. Agric. Sci. **15**, 68 (1925).

Änderungen traten in dem Gebiet zwischen Zimmertemperatur und etwa 100° auf. Es war danach anzunehmen, daß eine solche Wirkung auch bei der Adsorption von Gasen möglich wäre.

Tabelle 14.

Rostersdorf$_{100}$.

B: 754,5 mm; t: 15,9°
Einwage: 40,159 g.

p	100a
1,38	31,61
4,36	74,09
10,10	121,97
20,82	179,21
33,35	226,18
44,44	259,21
53,66	281,97
63,45	303,69
71,23	319,91
79,47	334,98

Tabelle 15.

Wegnersau$_{100}$.

B: 748,0 mm; t: 17,3°
Einwage: 41,622 g.

p	100a
1,67	26,92
5,69	60,00
13,30	95,91
23,15	129,21
32,75	152,52
40,02	168,07
46,74	180,40
56,72	195,67
65,31	208,29
74,94	220,38

Tabelle 16.

Wersingave$_{100}$.

B: 755,6 mm; t: 16,6°
Einwage: 45,600 g.

p	100a
3,19	22,67
10,07	48,57
21,23	74,08
34,24	95,32
45,41	110,29
54,56	121,13
61,68	128,61
72,36	138,14
78,85	144,12

Tabelle 17.

Deppoldshausen 1$_{100}$.

B: 747,6 mm; t: 16,1°
Einwage: 37,496 g.

p	100a
2,55	28,15
7,74	62,06
15,86	96,50
25,66	128,29
35,95	155,02
44,96	175,89
52,42	191,71
60,65	205,87
69,86	221,17
78,25	235,58

Tabelle 18.

Boguslawitz$_{100}$.

B: 755,0 mm; t: 16,1°
Einwage: 36,547 g.

p	100a
3,11	15,70
8,52	31,73
16,35	46,09
25,80	58,84
35,67	69,80
45,40	78,98
54,21	86,16
62,05	91,83
70,12	96,27
77,51	102,53

Tabelle 19.

Groß Almerode (fett)$_{100}$.

B: 754,2 mm; t: 15,5°
Einwage: 26,252 g.

p	100a
4,17	26,67
11,67	53,87
21,73	80,36
32,35	102,74
41,29	119,72
48,84	131,83
54,79	141,27
63,52	153,82
71,38	165,15
79,22	175,52

Tabelle 20.

Groß Almerode (Glashafenton)$_{100}$.

B: 755,3 mm; t: 17,3°

Einwage: 22,648 g.

p	100a
6,80	11,05
15,47	20,29
24,83	28,37
33,86	35,50
41,92	41,11
48,93	46,06
55,72	50,06
63,63	55,01
70,43	59,05

Tabelle 21.

Naumburg 1_{100}.

B: 757,1 mm; t: 18,8°.

Einwage: 19,524 g.

p	100a
8,61	15,89
18,96	27,92
27,00	34,74
34,30	40,80
42,31	46,72
50,95	52,54
59,53	58,51
68,25	63,24
77,75	69,58

Tabelle 22.

Bunzlau 2_{100}.

B: 751,3 mm; t: 20,0°

Einwage: 41,444 g.

p	100a
8,47	9,39
18,87	17,28
28,52	23,54
36,16	28,00
42,81	31,40
51,13	35,53
60,24	40,19
68,76	44,50
77,63	48,59

Tabelle 23.

Kaolin („Erde 2“)$_{100}$.

B: 748,8 mm; t: 15,8°

Einwage: 16,929 g.

p	100a
6,23	16,16
14,68	28,97
24,08	39,91
32,67	48,22
40,77	55,58
48,71	58,55
56,28	67,18
64,21	73,34
72,35	79,39
80,43	85,66

Tabelle 24.

Ba-Ton von Gäbersdorf.

B: 748,2 mm; t: 18,0°
Einwage: 27,909 g.

p	100a
2,02	46,62
7,16	115,64
14,16	177,64
22,92	232,39
32,25	280,90
41,28	322,10
50,75	359,07
59,78	391,51
68,97	420,94
77,11	449,21

Tabelle 25.

H-Ton von Gäbersdorf.

B: 746,4 mm; t: 17,6°
Einwage: 27,555 g.

p	100a
1,63	48,28
5,23	122,45
10,34	191,34
16,52	255,55
23,60	316,21
31,92	372,21
40,38	423,43
49,31	470,44
57,75	512,00
67,33	552,32
76,95	590,83

Tabelle 26.

Ca-Ton von Gäbersdorf.

B: 745,8 mm; t: 20,3°
Einwage: 27,702 g.

p	100a
2,13	46,15
6,75	116,06
12,28	176,94
18,18	241,93
24,64	298,76
31,32	352,86
38,84	406,36
46,68	457,38
54,86	505,52
63,54	550,76
71,95	591,70
79,42	624,03

Tabelle 27.

Mg-Ton von Gäbersdorf

B: 748,6 mm; t: 19,8°
Einwage: 27,594 g.

p	100a
2,02	46,89
6,42	118,21
11,82	184,52
17,86	246,34
24,51	303,83
31,45	358,43
38,47	410,78
45,72	458,69
53,36	505,71
61,86	550,66
71,26	594,43
77,86	626,49

Tabelle 28.

K-Ton von Gäbersdorf

B: 751,0 mm; t: 19,5°
Einwage: 27,885 g.

p	100a
2,25	46,04
7,50	114,64
14,39	176,94
22,08	233,35
30,60	285,67
39,85	333,95
49,18	377,88
58,37	417,37
67,52	455,38
77,72	491,08

Tabelle 29.
Na-Ton von Gäbersdorf
B: 746,8 mm; t: 17,4°
Einwage: 26,917 g.

p	100a
2,77	46,12
9,01	113,91
17,19	173,27
26,68	226,14
36,70	271,92
46,79	311,15
56,36	345,17
65,58	375,03
76,56	406,72

Tabelle 30.
Li-Ton von Gäbersdorf
B: 737,2 mm; t: 19,5°
Einwage: 27,658 g.

p	100a
2,92	43,47
9,71	106,01
18,10	160,01
26,57	206,19
36,37	248,84
45,36	285,35
54,58	318,18
64,47	351,45
75,82	385,40

Fig. 9. Adsorption von CO_2 an Böden.

Wie aus den Tabellen 14—23 und den Fig. 9—12 hervorgeht, sinkt die Kohlensäureadsorption bei allen Tonen tatsächlich auf etwa 60 Proz. derjenigen der bei Zimmertemperatur getrockneten. Bei den Böden ist der Unterschied geringer, bei der Boguslawitzer Schwarzerde findet auf-

fallenderweise kein Rückgang der Adsorption statt[1]). Die Ursache ist hier wohl in denselben Alterungsvorgängen zu suchen, wie sie z. B. bei der künstlichen Alterung des Kieselsäuregels stattfinden, wobei wahrscheinlich die Größe der adsorptionsfähigen Fläche abnimmt. Es wäre kaum möglich, den Adsorptionsrückgang dadurch zu erklären, daß durch

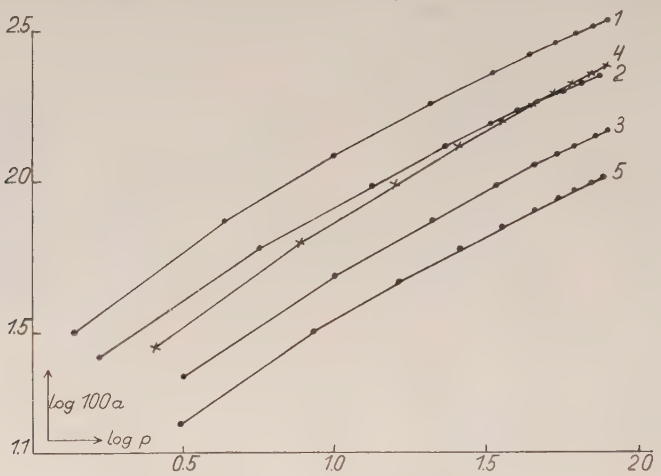

Fig. 10. Adsorption von CO_2 an Böden.

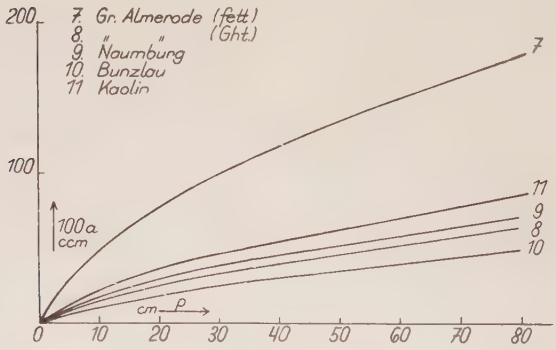

Fig. 11. Adsorption von CO_2 an Tonen.

die schärfere Trocknung den Stoffen Wasser entzogen worden wäre, das vorher als Lösungsmittel für Gase zu wirken vermochte. Zur Beweisführung hierfür wurden vier Böden und Tone von Gäbersdorf zunächst

[1]) Bei diesem humusreichen Boden genügt wahrscheinlich schon die Trocknung bei Zimmertemperatur, um den Hauptteil der irreversiblen Veränderungen hervorzurufen. Vgl. Ehrenberg u. Pick, van Bemmelen-Gedenkboek (1920), 200.

über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann nochmals bei 100° in der oben beschriebenen Weise weiter getrocknet. Die bei der Forttrocknung sich ergebende zusätzliche Gewichtsabnahme war so gering, daß aus ihr der starke Rückgang der Adsorption von Kohlensäure keinesfalls erklärlich wäre (Tabelle 31). Von einer Berechnung des Lösungsvermögens dieser Wassermengen (unter der Annahme, daß es sich nur um Oberflächenwasser handelt) wurde abgesehen, da hierbei eine sehr weite Extrapolation der Druck-Löslichkeitsfunktion für die riesigen Drucke in adsorbierten Schichten erforderlich wäre, die außerordentlich ungenau werden muß.

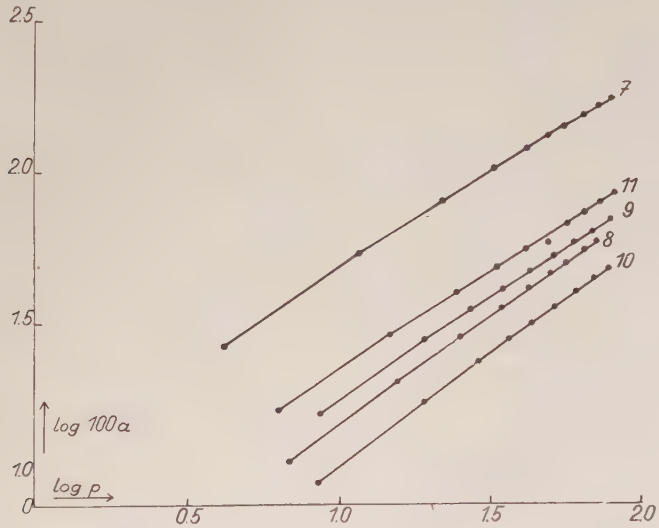

Fig. 12. Adsorption von CO_2 an Tonen.

Tabelle 31.

	Gewicht in Gramm über		Gewichtsverlust Proz.
	H_2SO_4	P_2O_5	
Rostersdorf	2,3804	2,3635	0,710
Wegnersau	2,3898	2,3808	0,376
Wersingave	2,4672	2,4624	0,194
Deppoldshausen	2,4103	2,4015	0,365
Gäbersdorf (Ca)	0,4890	0,4867	0,471

Überdies dürften diese festgebundenen „permanenten" Wasserhäutchen, die erst bei erhöhter Temperatur loslösbar sind (und welche die Oberfläche gar nicht in geschlossener Schicht zu bedecken brauchen), höchstens eine Molekellage dick sein und würden schon deshalb für eigent-

liche Lösungswirkung (bei der Flüssigkeit in Masse vorliegt) nicht in Betracht kommen[1]). Sie können eher bei tiefen Kohlensäuredrucken verdrängend wirken. Daß dies tatsächlich einige Wahrscheinlichkeit hat, zeigt sich, wenn man die Richtungskoeffizienten der log a, log p-Kurven für milde und scharf vorgetrocknete Böden und Tone vergleicht. Die $(1/n)_{20}^{CO_2}$-Werte sind bei sämtlichen scharf getrockneten Stoffen kleiner als bei den bei Zimmertemperatur getrockneten. Obwohl also der absolute Wert des Gasadsorptionsvermögens zurückgegangen ist, so werden doch die noch gebundenen Gasmengen etwas energischer festgehalten. Während nämlich die geringen bei der Forttrocknung bei 100° noch abgegebenen Wassermengen als Lösungsmittel nicht in Frage kamen, so können sie doch, vor allem, wenn sie besonders aktive Stellen der Adsorption (wie sie wahrscheinlich auch im Boden vorliegen, siehe weiter unten) besetzen, einen merklichen Einfluß auf die Adsorption der Kohlensäure bei tiefen Drucken ausüben. Daß die Wirkung stets, auch unabhängig vom Adsorptionsrückgang auftritt, zeigt das Beispiel der Boguslawitzer Schwarzerde. Bei dieser adsorbiert die scharf getrocknete Probe infolge des niedrigeren Adsorptionsexponenten bei tiefen Drucken sogar etwas mehr Kohlensäure, als die mild getrocknete, während bei hohen Drucken das Adsorptionsvermögen praktisch bei beiden gleich stark ist.

Es ist bemerkenswert, daß auch im scharf getrockneten Zustande die Braunerden 1, 2 und 3 wieder den gleichen Adsorptionsexponenten haben, während derjenige des Deppoldshauser Bodens gleichfalls wieder höher liegt (Tabelle 32). Bei den Böden ist auch das Verhältnis der adsorbierten Kohlensäuremengen nach dem Erhitzen angenähert das gleiche geblieben (mit Ausnahme des Rostersdorfer Bodens), was wieder auf eine recht ähnliche Grenzflächenbeschaffenheit im natürlichen Zustande deutet. Die A^{CO_2}-Werte sind jetzt :Rostersdorf 2,27; Wegnersau 1,57; Wersingave 1; Boguslawitz 0,715; Deppoldshausen 1,64; beim Rostersdorfer Boden ist also der Adsorptionsrückgang besonders stark. Allerdings ist die Abweichung beim Rostersdorfer Boden bemerkenswert, und sie weist darauf hin, daß auch bei relativen Adsorptionsmessungen die beschleunigte Vortrocknung über P_2O_5 nur mit Vorsicht zu gebrauchen ist. Soll anderseits auf die absolute Oberfläche im natürlichen Zustand geschlossen werden, so sind unbedingt nur die Adsorptionsmessungen an mild getrockneten Proben zu verwerten.

[1]) Es ist ferner, wenn man die starken Veränderungen berücksichtigt, welche die Bodenkolloide, besonders die organischen, bei der Trocknung erfahren, sehr wahrscheinlich, daß in dem bei der scharfen Trocknung abgegebenen Wasser nicht nur derartiges Oberflächenwasser enthalten ist.

Tabelle 32.

Boden	$\frac{1}{n}$	Ton	$\frac{1}{n}$
Rostersdorf	0,510	Gr. Almerode (fett) .	0,637
Wegnersau	0,516	,, (Ght.).	0,698
Wersingave	0,509	Naumburg	0,648
Deppoldshausen . . .	0,564	Bunzlau	0,717
Boguslawitz	0,535	Kaolin	0,631

Die Adsorptionsexponenten der Tone liegen wieder durchweg höher, als diejenigen der Böden. Es sind also die Unterschiede in den spezifischen adsorptiven Eigenschaften der Stoffe durch die schärfere Vorbehandlung nicht verwischt worden.

IV. Faktoren, die den Adsorptionsverlauf an Böden und Tonen beeinflussen.

War im vorangehenden der Beweis geglückt, daß das Wasseradsorptionsvermögen der Größe der Oberfläche proportional gesetzt werden darf, indem drei Böden und einige Tone verglichen werden konnten, die sowohl ihrem Wasser- wie ihrem Gasadsorptionsvermögen nach streng miteinander vergleichbar waren, so lag jetzt die Frage nahe, welches die Faktoren sind, die den Adsorptionsverlauf bestimmen und beeinflussen. Es soll dabei hauptsächlich die Wasseradsorption berücksichtigt werden, weil diese der praktischen Ausführung der Messungen nach, die ja auch im Auge behalten werden muß, leichter zugänglich ist.

Tabelle 33.

p mm	a in Millimol/g							
	Mittelkirchen	Wisch	Hohenfelde	Borstel (Dwog)	Mittelkirchen (Kandiserde)	Boguslawitz (Schwarzerde)	Ton von Bunzlau2	Kaolin (Erde 2)
16,5	3,41	6,11	6,01	6,86	5,89	—	2,38	3,29
15,2	2,87	5,04	4,99	5,72	4,86	1,80	1,66	2,13
13,1	2,36	4,14	4,14	4,82	4,01	1,44	1,09	1,32
10,2	1,825	3,215	3,27	3,86	3,16	1,12	0,735	0,936
6,7	1,31	2,325	2,34	2,85	2,295	0,851	0,505	0,658
5,0	1,14	2,01	2,015	2,465	2,00	0,750	0,426	0,569
3,1	0,92	1,615	1,595	1,935	1,60	0,608	0,360	0,450
1,2	0,60	1,04	1,03	1,24	1,04	5,392	0,195	0,289
0,6	0,425	0,75	0,725	0,885	0,737	0,295	0,136	0,204

Zuerst seien noch einige Ergebnisse angeführt, die zeigen, daß der Adsorptionsexponent (1/n), wie er bisher benutzt wurde, tatsächlich ein Maß für die Vergleichbarkeit ist. Es standen hierfür Proben von fünf podsolisierten Böden des „Alten Landes" zur Verfügung, die in der Beschaffenheit ihres kolloiden Anteils einander sehr ähnelten, jedoch von verschiedenen Orten stammten.

Die Böden waren folgende:

6. „Saurer Tonboden" von Mittelkirchen,
7. „Gekalkter Tonboden" von Wisch,
8. Tonboden von Hohenfelde,
9. „Dwog" von Borstel,
10. „Kandiserde" von Mittelkirchen.

Von den Böden wurden die Entwässerungskurven (und Rückwässerungskurven) aufgenommen in derselben Weise, wie es in der ersten Arbeit

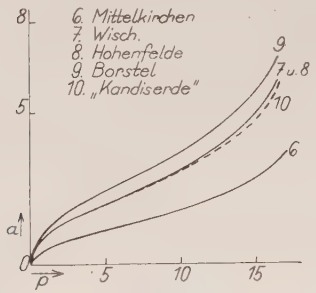

Fig. 13.
Adsorption von H_2O an Böden des Alten Landes.

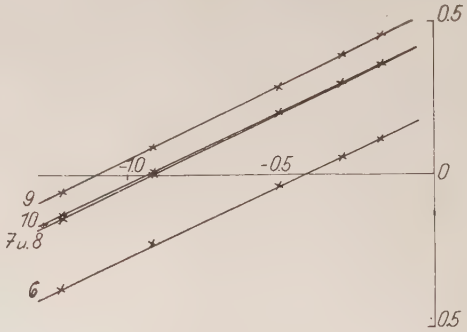

Fig. 13a.

beschrieben wurde. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 33 enthalten. Fig. 13 zeigt die Isothermen, Fig. 13a die zugehörigen logarithmischen Kurven für die Böden. Bei den letzten ist die Geradlinigkeit sehr gut erfüllt. Der Richtungskoeffizient ist, wie schon aus der Zeichnung hervorgeht, für alle Böden nahezu der gleiche. In der folgenden Tabelle sind die graphisch ermittelten Zahlenwerte zusammengestellt (Tabelle 34).

Tabelle 34.

Boden	$\left(\frac{1}{n}\right)_{20}$
Mittelkirchen	0,473
Wisch	0,470
Hohenfelde	0,477
Borstel	0,478
„Kandiserde"	0,471

Der Adsorptionsverlauf für Wasser ist also bei diesen Böden, wie zu fordern war, ganz gleichartig. Die (1/n)-Werte selbst liegen wieder in dem gleichen Größengebiet, wie es in der vorangehenden Arbeit für Böden abgegrenzt worden war.

Entsprechende Messungen wurden dann noch mit Schlämmfraktionen der Tone von Gäbersdorf, Groß Almerode und Naumburg ausgeführt. Ich verdanke diese Proben Herrn Dr. Zinzadse. Die Tone waren durch Zentrifugieren mit einer starken Zentrifuge in Fraktionen getrennt worden, deren Teilchengrößen dieselben Grenzen haben, wie die in der ersten Arbeit von mir aus Böden hergestellten. Sie entsprechen der ersten Atterbergschen Einteilung: 1. Fraktion: $< 2\,\mu$; 2. Fraktion: 2—6 μ; 3. Fraktion: 6—20 μ; 4. Fraktion: $> 20\,\mu$. In diesem Falle konnte die 1. Fraktion noch unterteilt werden in Fraktion 1a: $< 0{,}5\,\mu$ und Fraktion 1b: 0,5—2 μ. Alle diese fünf Fraktionen sind jedoch nur beim Gäbersdorfer Ton untersucht worden. Beim Groß Almeroder Ton fehlten die Fraktionen 2—4 ganz, und beim Naumburger Ton war die Wasseradsorption bei denselben Fraktionen wegen ihres außerordentlich geringen Wertes mit so großen Fehlern behaftet, daß die für sie gewonnenen Ergebnisse ausgeschieden wurden.

Tabelle 35.

p mm	a in Millimol/g								
	Groß Almerode		Gäbersdorf					Naumburg 2	
	1a	1b	1a	1b	2	3	4	1a	1b
16,5	10,56	4,40	—	—	—	—	—	—	—
15,2	6,38	2,67	9,60	7,825	6,65	5,97	6,75	—	—
13,1	3,80	1,745	6,17	5,48	4,52	4,08	4,88	3,38	1,43
10,2	2,54	1,23	4,325	4,01	3,26	2,91	3,49	2,19	1,005
6,7	1,74	0,864	3,03	2,92	2,36	2,075	2,51	1,41	0,693
5,0	1,47	0,73	2,59	2,51	2,02	1,77	2,09	1,17	0,589
3,1	1,09	0,53	2,01	1,905	1,51	1,33	1,57	0,905	0,447
1,2	0,625	0,325	1,19	1,12	0,955	0,853	1,02	0,516	0,240
0,6	0,413	0,216	0,795	0,748	0,658	0,596	0,714	0,313	0,158

Die Messungsergebnisse sind in Tabelle 35 zusammengestellt, Fig. 14—16 geben die Isothermen, Fig. 14a—16a die dazu gehörigen logarithmischen Kurven. Für die Fraktionen 1a und 1b aller Tone ist der Adsorptionsverlauf auch vollkommen gleich, wie die fast ganz übereinstimmenden (1/n)-Werte derselben zeigen[1]). Bei den gröberen

[1]) Tabelle 36.

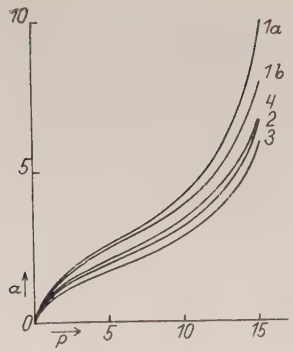

Fig. 14.
Adsorption von H_2O an Fraktionen des Tons von Gäbersdorf.

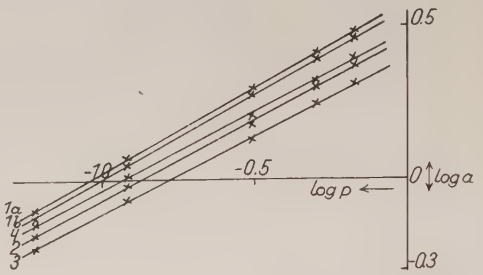

Fig. 14a.

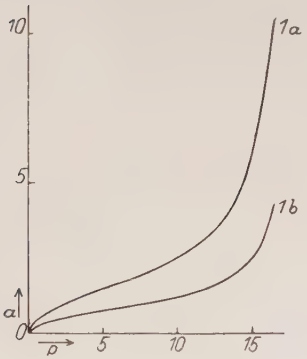

Fig. 15.
Adsorption von H_2O an Fraktionen des Tons von Gr. Almerode.

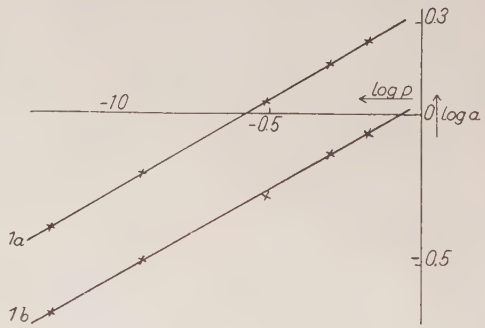

Fig. 15a.

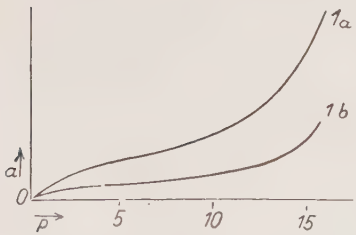

Fig. 16.
Adsorption von H_2O an Fraktionen des Tons von Naumburg.

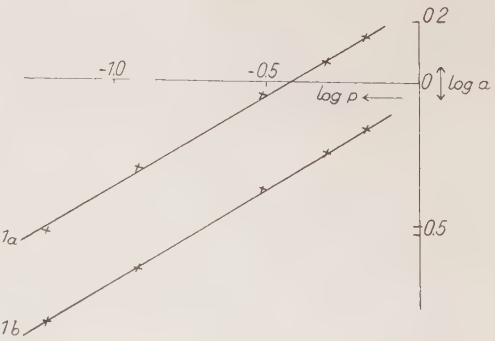

Fig. 16a.

Fraktionen des Gäbersdorfer Tons besteht allerdings das Streben nach einer Abnahme von (1/n) mit zunehmender Teilchengröße. Dies scheint auf eine Änderung der spezifischen Grenzflächeneigenschaften mit der Teilchengröße hinzudeuten. Allgemeine Folgerungen sollen jedoch aus dieser einen Beobachtung noch nicht gezogen werden. Doch hat C. Kühn[1]) bei der Farbstoffadsorption an verschiedenen Schlämmfraktionen von ganz einheitlichen Stoffen gezeigt, daß die Adsorptionsisothermen für die Fraktionen eines und desselben Stoffes streng affin sind.

Tabelle 36.

Tonfraktion	$\left(\frac{1}{n}\right)_{20}$
Gäbersdorf 1a	0,558
„ 1b	0,560
„ 2	0,511
„ 3	0,499
„ 4	0,507
Groß Almerode 1a . .	0,589
„ 1b . .	0,577
Naumburg 1a	0,616
„ 1b	0,627

Noch etwas anderes fällt bei Betrachtung der verschiedenen Isothermenscharen auf. Beim Gäbersdorfer Ton ist die Wasseraufnahme der Fraktion 1b nur wenig geringer, als die der Fraktion 1a, während bei den beiden anderen Tonen die Wasseraufnahme der gröberen Fraktion gleich auf etwa die Hälfte derjenigen der feinsten Fraktion sinkt. Auch die übrigen Fraktionen des Gäbersdorfer Tons nehmen noch verhältnismäßig viel Wasser auf. Bei der schwächstadsorbierenden, 3, ist immer noch die Wasseraufnahme zwei Drittel von derjenigen der feinsten Fraktion. Fraktion 4 hat auffallenderweise wieder ein höheres Adsorptionsvermögen, als die beiden nächstfeineren Fraktionen 2 und 3. All diese Erscheinungen deuten darauf hin, daß hier die Fraktionen zum überwiegenden Teil nicht aus Primärteilchen zusammengesetzt sind, sondern daß nur Sekundärteilchen und Aggregate verschiedener Größe vorliegen, die möglicherweise aus sehr kleinen Primärteilchen zusammengesetzt sind. Dies paßt zu dem auffallenden Quellungsvermögen des Tones. Entsprechend müssen dann die Fraktionen der Tone von Groß Almerode und Naumburg zum mindesten zu einem erheblichen Teil aus Primärteilchen bestehen, d. h. die Tone sind dann nicht so gelatineartig

[1]) C. Kühn, Koll.-Ztschr. **19**, 122 (1916).

und quellbar, weil sie erheblich größere Anteile kompakter Teilchen nichtkolloider Größenordnung enthalten. Dies ist wirklich der Fall, wie auch die Wasserbindung nach den Messungen der ersten Arbeit, bei den Tonen von Groß Almerode und Naumburg viel geringer ist, als beim Ton von Gäbersdorf. Darin scheint auch eine weitere Stütze für die damals ausgesprochene Vermutung zu liegen, daß der Naumburger Ton etwa zum Kaolinit-Typus gehört, also daß in ihm kristallinische gröbere Teilchen von bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung in größerer Menge vorliegen. Der Groß Almeroder Ton ist ja nach Löwenstein[1]) zum Halloysit-Typus Le Chateliers zu rechnen, der gleichfalls eine weniger kolloide Beschaffenheit hat, als der Allophanit-Typus, zu dem wohl der Gäbersdorfer Ton gehört. Ein strenger Beweis für diese Einteilung wird sich, wie schon hervorgehoben, erst durch den isobaren Abbau mittels Tensi-Eudiometer (Hüttig), wie er für Tone von Calsow[2]) und Boege[3]) durchgeführt wurde, erbringen lassen.

Tabelle 37.

p mm	a in Millimol/g. Schlämmfraktionen der Böden von											
	Rostersdorf				Wersingave				Boguslawitz			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
16,5	—	—	—	—	9,94	3,47	1,42	0,449	10,91	3,85	—	—
15,2	9,48	4,20	2,69	1,925	8,17	2,89	1,20	0,381	9,09	3,22	0,776	0,171
13,1	7,70	3,52	2,26	1,63	6,50	2,37	0,99	0,326	7,33	2,62	0,678	0,142
10,2	6,11	2,86	1,86	1,34	4,98	1,87	0,806	0,252	5,72	2,08	0,578	0,117
6,7	4,615	2,11	1,36	0,995	3,64	1,41	0,608	0,194	4,29	1,60	0,445	0,0906
5,0	3,97	1,805	1,17	0,845	3,12	1,24	0,533	0,166	3,77	1,415	0,379	0,0786
3,1	3,19	1,46	0,955	0,699	2,48	0,98	0,425	0,135	3,04	1,13	0,296	0,0636
1,2	2,02	0,944	0,617	0,464	1,625	0,656	0,286	0,094	2,08	0,735	0,193	0,0419
0,6	1,45	0,68	0,44	0,344	1,17	0,48	0,206	0,067	1,515	0,55	0,1365	0,0314

In derselben Weise, wie in der vorangehenden Arbeit beschrieben, wurden jetzt auch von den Böden von Rostersdorf, Wersingave und Boguslawitz Schlämmfraktionen in folgender Einteilung hergestellt: 1. Fraktion: $< 2\,\mu$; 2. Fraktion: $2—6\,\mu$; 3. Fraktion: $6—20\,\mu$; 4. Fraktion: $> 20\,\mu$. Die Tabelle 37 gibt die Messungsergebnisse wieder. In Fig. 17—19 sind die logarithmischen Kurven eingezeichnet. (Es wurde auf die Darstellung der Isothermen verzichtet, weil ihr Verlauf dem schon früher beobachteten entspricht und nichts Neues bietet.)

[1]) E. Löwenstein, Ztschr. f. anorg. Chem. **63**, 69 (1909).
[2]) G. Calsow, Chemie der Erde **2**, 415 (1926).
[3]) Boege, ebenda **4** (1928).

Bei den letztgenannten ist wieder die Geradlinigkeit ausgezeichnet erfüllt. Die (1/n)-Werte sind in Tabelle 38 zusammengestellt.

Tabelle 38.

Bodenfraktion	$\left(\frac{1}{n}\right)_{20}$
Rostersdorf 1	0,486
,, 2	0,464
,, 3	0,465
,, 4	0,438
Wersingave 1	0,476
,, 2	0,447
,, 3	0,451
,, 4	0,442
Boguslawitz 1	0,418
,, 2	0,456
,, 3	0,489
,, 4	0,443

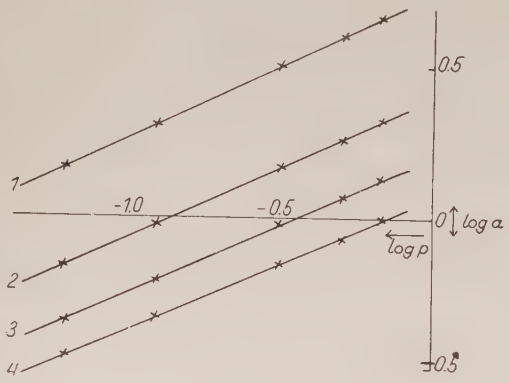

Fig. 17.
Adsorption von H_2O an Fraktionen des Bodens von Rostersdorf.

Die Werte liegen alle in einem Gebiet, jedoch sind auch hier von einer Fraktion zur anderen Unterschiede feststellbar. $(1/n)_{20}$ ist bei der feinsten Fraktion am größten und bei der gröbsten am kleinsten; die Reihenfolge ist also außer für Boguslawitz die gleiche, wie bei den Tonen. Außerdem sind die Werte dieser Böden wieder durchweg kleiner als die der Tone.

Nachdem die letzte Erscheinung jetzt schon oft mit großer Regelmäßigkeit beobachtet worden ist, liegt es nahe, nach einer gemeinsamen Ursache derselben zu suchen.

Da sich die Böden von den meisten Tonen durch

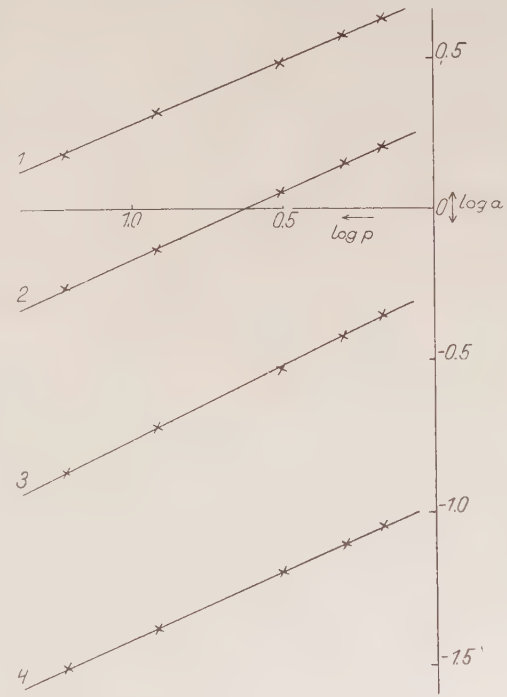

Fig. 18.
Adsorption von H_2O an Fraktionen des Bodens von Wersingave.

ihren wesentlich höheren Gehalt an organischer Substanz unterscheiden, kann man in dieser die Ursache der Erscheinung vermuten. Diese Erklärung wird auch nahegelegt, wenn man die (1/n)-Werte der Schlämmfraktionen der Schwarzerde von Boguslawitz miteinander vergleicht. Bei diesem Boden reichert sich die organische Substanz mit abnehmender Korngröße der Schlämmfraktionen an, so daß die Hauptmenge derselben in der feinsten Fraktion enthalten ist. Die (1/n)-Werte zeigen nun von der 1. bis zur 3. Fraktion einen regelmäßigen Anstieg, der gerade entgegengesetzt dem bisher beobachteten ist. Für die 1. Fraktion hat $(1/n)_{20}$ den niedrigsten für Böden bzw. Bodenfraktionen ermittelten Wert (Tabelle 38). Schon früher wurde gesagt, daß, je kleiner der Wert (1/n), je schärfer also die Krümmung der Adsorptionsisotherme, desto größer die Intensität der Wasserbindung ist. Je größer die Adsorptionsintensität ist, desto größer wird auch die Benetzungswärme sein. Nun hat G. J. Bouyoucos[1]) gefunden, daß die Benetzungswärme der organischen Dispersoide beträchtlich größer ist, als die der anorganischen ($Al_2O_3 \cdot aq.$, $Fe_2O_3 \cdot aq.$, $SiO_2 \cdot aq.$). Dies kann durch die größere Oberflächenentwicklung der organischen Stoffe bedingt sein, anderseits deuten die hier erhaltenen Ergebnisse darauf hin, daß auch die Bindung selbst energischer ist. Welcher der beiden Punkte eine größere Bedeutung hat, läßt sich noch nicht entscheiden, vermutlich spielen, wie Gedroiz vermutet, wohl beide eine Rolle. Immerhin ist durch die vorliegenden Beobachtungen an den Adsorptionsisothermen ein bestimmterer Hinweis gegeben, der aus der integralen Benetzungswärme nicht zu gewinnen ist. Der (1/n)-Wert der 4. Fraktion liegt merkwürdigerweise wieder niedriger, als der der feineren Fraktionen und nähert sich dem der 1. Fraktion. Vielleicht ist das darauf zurückzuführen, daß hier

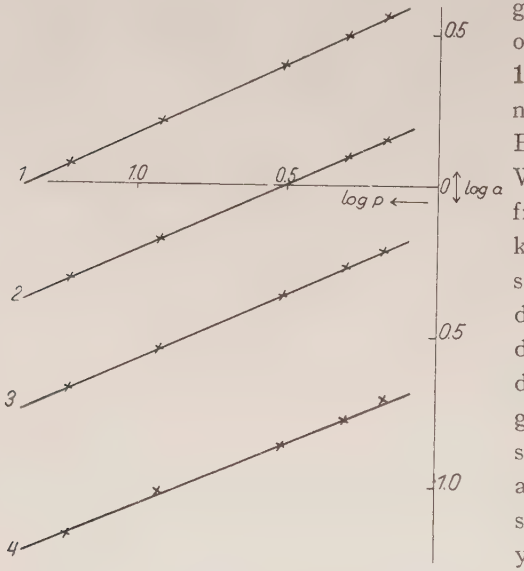

Fig. 19.
Adsorption von H_2O an Fraktionen des Bodens von Boguslawitz.

[1]) G. J. Bouyoucos, Soil Science **19**, 477 (1925).

den Hauptanteil an der Adsorption die geringen Mengen hochdisperser organischer Stoffe mit großer innerer Oberfläche haben (Wurzeln, Holz- und Strohstückchen und dergleichen), wie sie schon mit bloßem Auge zu erkennen sind. Trotz ihres geringen Wertes ist die Wasseraufnahme immer noch viel zu groß für die Korngröße dieser Schlämmfraktion. Außerdem sind allerdings zweifellos noch gewisse Mengen anorganischer Kolloide vorhanden, die an der Oberfläche der Sandkörner haften[1])[2]) und die Wasseradsorption dieser Fraktion in die Höhe drücken. Die oben für die Besonderheit bei der 4. Fraktion gegebene Erklärung hat also noch mehr den Charakter einer Vermutung, denn es gelingt nicht, weder die 4. Fraktion frei von feineren Teilchen zu erhalten, noch die organische Substanz durch heftige Eingriffe (Glühen oder Oxydation mit chemischen Agenzien) zu zerstören, da diese die Beschaffenheit der Bodenteilchen verändern. Auch bei den anderen Bodenfraktionen ist das Adsorptionsvermögen stets größer, als es ihrer scheinbaren Korngröße zukommt. Das ist nicht verwunderlich, da der adsorbierende Komplex der hier betrachteten Böden vorwiegend mit Ca gesättigt ist, was nach den Beobachtungen von Gedroiz, Wiegner u. a.[3]) zur Aggregation der Primärteilchen führt.

Es sei zum Schluß noch hervorgehoben, daß bei all den hier angeführten Isothermen die Gleichung $a = \alpha\, p^{1/n}$ bis zum relativen Druck 0,383 Gültigkeit besitzt, daß also der Wendepunkt der Adsorptionsisotherme dieselbe Lage hat, wie sie schon in der vorangehenden Arbeit festgestellt wurde. Hierüber ein umfangreicheres Material zu erhalten, war ein zweites Hauptziel der zahlreichen angeführten Adsorptionsmessungen. Zumal die Messungen an den Böden des „alten Landes" sind in dieser Richtung wertvoll.

Durch die Beobachtungen des Einflusses der organischen Substanz auf den Verlauf der Wasseradsorption ist einer der Faktoren aufgedeckt, die diesen bestimmen. Betrachten wir den adsorbierenden Bodenkomplex, der wohl, wie schon erwähnt, Hauptträger der großen Oberflächen ist (mit Gedroiz), in seinen zwei Teilen, dem kationischen und dem anionischen, so ist der hier festgestellte Faktor als in der Beschaffenheit des zweiten Anteils begründet anzusehen. Weitere Einflüsse der Beschaffenheit des anionischen Anteils zu suchen, scheint vorläufig noch wenig aussichtsvoll, da wir noch keine Methoden zu seiner planmäßigen

[1]) P. L. Gile, W. H. Middleton, M. H. Fry u. M. S. Anderson, U. S. Bureau of Soils Bul. 1193 (1924).

[2]) G. J. Bouyoucos, Soil Science **21**, 481 (1926).

[3]) R. Gallay, Koll.-Beih. **21**, 431 (1925).

Erforschung besitzen. Es liegen eine Anzahl Untersuchungen vor [F. Giesecke[1]), E. Blanck[2])[3])] über den Zusammenhang zwischen Wasseraufnahme und chemischer Zusammensetzung (Bauschanalyse) von Böden und Bodenfraktionen. Erstere wurde aber nur bei einem Wasserdampfdruck in Gestalt der Hygroskopizität gemessen, so daß man aus den Angaben nicht Schlüsse über den Verlauf der Adsorption erhält. Aber auch wenn man die ganze Isotherme kennen würde, so dürften sich kaum mehr als allgemeine Beziehungen zwischen Adsorption und chemischer Zusammensetzung (Bauschanalyse) ergeben, da diese sicher noch von Einflüssen von Grenzflächeneigenschaften überlagert werden, die nicht von der chemischen Beschaffenheit, sondern von der Beschaffenheit der Grenzfläche an sich abhängen. Wahrscheinlich würde man jedoch auch hier nach Gedroiz durch Untersuchung von Fraktionen mit sehr engen Korngrößengrenzen weiterkommen. Die bisher auch in dieser Arbeit verwendeten Schlämmfraktionen haben hierfür viel zu weite Teilchengrößengrenzen. Sehr erschwert wird die Frage noch dadurch, daß die einzelnen chemischen Komponenten, soweit sie nicht zu chemischen Verbindungen vereinigt vorliegen, sich in einem innigen Gemisch befinden. Dann ist es aber schwer, den Einfluß der einzelnen Komponenten auf die Adsorption zu erfassen; denn in solchen Fällen braucht sich die Adsorption nicht einfach additiv aus den Adsorptionen der einzelnen Komponenten zusammenzusetzen, vielmehr können Abweichungen infolge gegenseitiger Beeinflussung der Komponenten, die durch Ladungsunterschiede und ähnliches hervorgerufen sind, eintreten. Darauf hat schon H. Lachs[4]) in anderem Zusammenhange aufmerksam gemacht. Es werden sich also in dieser Frage erst nach Ansammlung eines größeren Versuchsmaterials bestimmtere Schlüsse ziehen lassen.

Etwas klarer liegen schon die Verhältnisse bei dem sogenannten kationischen Anteil des adsorbierenden Komplexes, d. h. den im Boden gebundenen Kationen, die in äquivalenten Mengen gegen beliebige andere Ionen austauschbar sind. Da diese adsorbierten Kationen sich auf der Oberfläche der adsorbierenden Kolloidteilchen befinden, so ist anzunehmen, daß sie auch die Grenzflächenerscheinungen, wie die physikalische Adsorption, beeinflussen werden. Um dies näher zu untersuchen, wurden Bestimmungen der Wasser-Adsorptionsisothermen von

[1]) F. Giesecke, Chemie der Erde **3**, 98 (1927).
[2]) E. Blanck, Journ. f. Landw. **72**, 398 (1912).
[3]) E. Blanck u. Dobrescu, Land. Vers.-Stat. **84**, 427 (1914).
[4]) H. Lachs, Ztschr. f. physik. Chem. **91**, 155 (1916)

verschiedenen ausgetauschten Tonen vorgenommen. Es wurden hier Tone und nicht Böden gewählt, um ein möglichst einheitliches Material zu haben, bei dem Unterschiede in der Stärke der Wasseraufnahme sicher nicht durch verschieden starke Beimengungen von Sand oder ähnlichem hervorgerufen werden können, wie dies bei Böden leicht der Fall ist.

Verwendet wurden für die Versuche Tone von Gr. Almerode und Gäbersdorf. Proben dieser Tone wurden mit folgenden Kationen gesättigt: Na, K, NH_4, H, Mg, Ca, Ba. Der Ton wurde gepulvert und fein abgesiebt, gründlich durchmischt, je 50 g in 300 ccm Bechergläsern mit gleichen Mengen von Lösungen der Chloride (1-normal) übergossen und oft umgerührt. Von Salzsäure wurde nicht n-Lösung, die die Tonsubstanz zum Teil zerstört, sondern nur 0,04 n-Lösung verwendet, welche nach den Angaben von K. K. Gedroiz[1]) und H. C. McLean[2]) den hochdispersen Bodenanteil nicht angreifen soll. Die normalen Salzlösungen flocken sämtlich den Ton stark aus, so daß man nach etwa zwölfstündigem ruhigen Stehenlassen des Gemischs die überstehende Flüssigkeit dekantieren und durch neue ersetzen kann. Dies wurde wiederholt, bis in den dekantierten Lösungen keine Spuren von Ca mehr nachzuweisen waren. Beim Austauschen mit $CaCl_2$ wurde auf Mg und Alkalien geprüft. War der Austausch nach etwa 3 Wochen beendet, so wurde in derselben Weise mit destilliertem Wasser verfahren. Begann sich die geringe Opaleszenz in der über dem abgesetzten Ton stehenden Flüssigkeit zu zeigen, so wurde das Auslaugen und Dekantieren mit destilliertem Wasser abgebrochen. Dieser Punkt war bei Na- und auch K-Ton ziemlich schnell erreicht, während die mit zweiwertigen Kationen und H ausgetauschten Tone ziemlich weitgehend auf diese Weise von überschüssigem Salz befreit werden konnten. Die überstehende Lösung wurde dann mit dem Ton von neuem aufgerührt und die ganze Suspension in einem Beutel aus dichtem Pergament gefüllt. Durch diesen hindurch wurden dann die Reste an freien Salzen gegen destilliertes Wasser fortdialysiert. Zunächst wurde die Außenflüssigkeit auf Cl geprüft, und bei unbestimmter Cl-Reaktion kleine Proben der Innenflüssigkeit auf Cl geprüft. Cl-Freiheit trat in der Innenflüssigkeit meist nicht viel später als in der Außenflüssigkeit ein. Die Dialyse dauerte 2—3 Wochen. Dann wurde der ganze Inhalt des Dialysierbeutels quantitativ in eine flache Porzellanschale gespült, wobei leider eine gewisse Verdünnung unvermeidlich war. In diesen Porzellanschalen wurde die Suspension bei höchstens 35—40° dem Eindunsten überlassen. Denn, wie

[1]) K. K. Gedroiz, Chemische Bodenanalyse (Leningrad u. Moskau 1929).
[2]) J. S. Joffe u. H. C. McLean, Soil Science **23**, 127 (1927).

die oben angeführten Gasadsorptionsmessungen zeigen, sind die hochdispersen Stoffe der Böden und Tone gegen erhöhte Temperatur offenbar sehr empfindlich. Der nach etwa 4 Wochen trockene Ton wurde schließlich wieder möglichst fein gepulvert.

Tabelle 39.

p mm	a in Millimol/g. Ton von Groß Almerode					
	Ba	Ca	Mg	H	K	Na
15,2	2,82	3,02	2,89	2,92	2,42	2,965
13,1	1,74	1,83	1,735	1,705	1,27	1,68
10,2	1,10	1,22	1,15	1,14	0,785	1,05
6,7	0,655	0,859	0,792	0,751	0,491	0,648
5,0	0,566	0,737	0,678	0,615	0,398	0,535
3,1	0,460	0,559	0,534	0,454	0,283	0,409
1,2	0,326	0,330	0,349	0,287	0,143	0,224
0,6	0,239	0,225	0,249	0,197	0,0905	0,120

Tabelle 40.

p mm	a in Millimol/g. Ton von Gäbersdorf						
	Ba	Ca	Mg	H	K	Na	NH_4
15,2	9,56	9,69	9,58	9,70	7,51	10,03	8,11
13,1	6,16	7,15	6,96	6,96	4,76	7,17	5,10
10,2	5,02	5,39	5,185	5,25	3,345	4,80	3,55
6,7	3,106	3,942	3,636	3,755	2,233	3,10	2,51
5,0	2,634	3,32	3,112	3,09	1,783	2,605	2,195
3,1	2,236	2,525	2,616	2,405	1,277	2,144	1,77
1,2	1,689	1,65	1,773	1,675	0,694	1,116	0,92
0,6	1,217	1,138	1,210	1,265	0,451	0,577	0,516

Von diesen Tonen wurden die Wasser-Adsorptionsisothermen aufgenommen. Ergebnisse vgl. Tabellen 39 und 40 und Fig. 20—22[1]). Wie die Isothermen zeigen, übt die Art der Ionen, mit denen der Ton gesättigt ist, einen großen Einfluß auf den Verlauf der Wasseradsorption aus. Die Richtung der Beeinflussung ist dabei beim Gr. Almeroder wie beim Gäbersdorfer Ton die gleiche. Zunächst zeigen sich große Unterschiede in den adsorbierten Mengen. Diese sind am größten bei den mit Mg und Ca, sowie mit H gesättigten Tonen; es folgen der Ba- und Na-Ton, deren Kurven sich überschneiden; schließlich hat der K-Ton bei

[1]) Die vollständigen Isothermen sind nur für den Gäbersdorfer Ton dargestellt.

weitem das geringste Adsorptionsvermögen für Wasser. Hinsichtlich dieser Reihenfolge konnten also die Beobachtungen bestätigt werden, die kürzlich M. D. Thomas mitteilte.[1])

Man hätte nicht erwartet, daß die mit Alkalimetallen gesättigten Tone, die mit überschüssigem Wasser gequollene, gelatinöse Massen geben, bis zu verhältnismäßig hohen Dampfdrucken weniger Wasser gebunden enthalten als die Ca- und Mg-Tone, und konnte zunächst auf den Gedanken kommen, daß an den Alkalitonen das Wasser viel fester gebunden ist, so daß beim Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure ein größerer Teil desselben nicht entzogen werden kann und nach der Art der permanenten Wasserschichten festgehalten wird, die dann bei den Na- und K-Tonen umfangreicher wären. Dies wurde näher nachgeprüft.

Die Tone wurden zunächst in der oben beschriebenen Weise bei 100° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet und schließlich bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Besonders bei der zweiten Behandlung dürfte auch sehr fest gebundenes Wasser entfernt werden, und, wenn obige Annahme sich als richtig erweisen soll, die Reihenfolge der Tone sich hinsichtlich

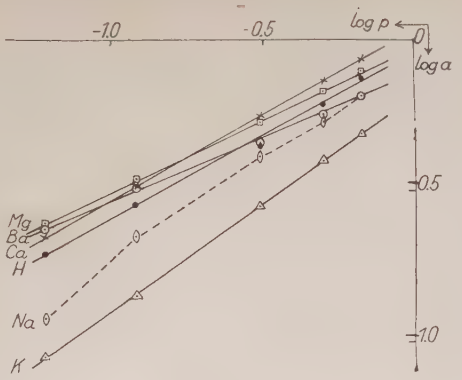

Fig. 20.
Adsorption von H_2O an mit verschiedenen Kationen gesättigtem Ton von Groß-Almerode.

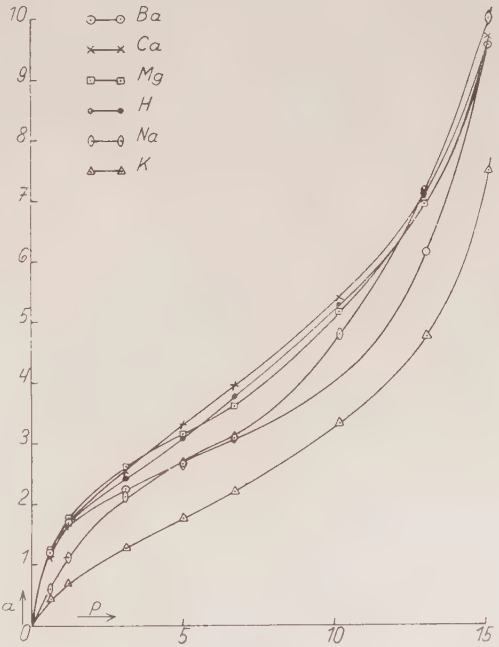

Fig. 21.
Adsorption von H_2O an mit verschiedenen Kationen gesättigtem Ton von Gäbersdorf.

[1]) M. D. Thomas, Soil Science **25**, 485 (1928).

der Glühverluste umkehren. In vorliegendem Falle darf man den Glühverlust, der ja nicht nur durch Abgabe von oberflächlich gebundenem Wasser zustande kommt, zu Schlüssen auf Unterschiede im Gehalt an

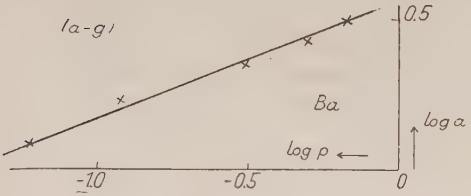

Fig. 22a.

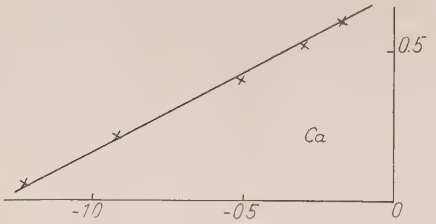

Fig. 22b.

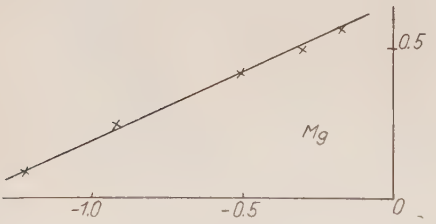

Fig. 22c.

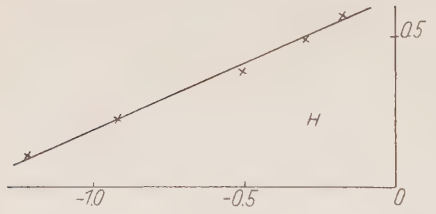

Fig. 22d.

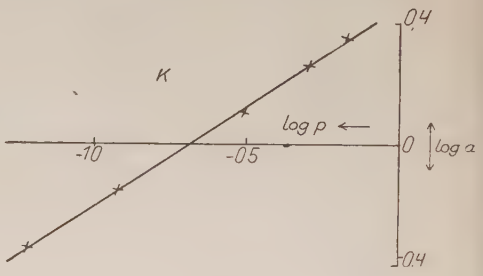

Fig. 22e.

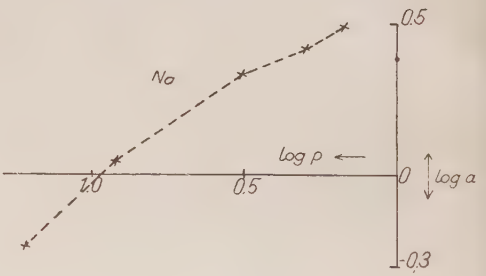

Fig. 22f.

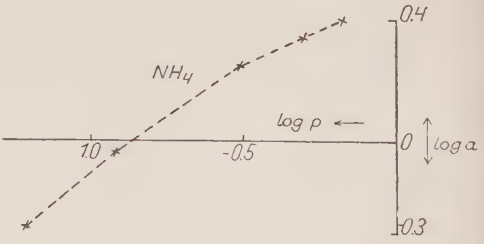

Fig. 22g.

Logarithmische Darstellung der Kurven aus Fig. 21.

solchem heranziehen, weil, abgesehen von der Verschiedenheit der adsorbierten Kationen die Grundmasse der Tone die gleiche ist. Dafür wurde, wie schon hervorgehoben, durch die gleichmäßige und vorsichtige Behandlungsweise beim Austauschen, Dialysieren und Eintrocknen gesorgt.

Für die Untersuchungen wurde der Gäbersdorfer Ton gewählt, da dieser ein stärkeres Adsorptionsvermögen besitzt, also die Unterschiede bei ihm auch besser zum Ausdruck kommen würden.

Tabelle 41.

Ton, gesättigt mit	Gewichtsverlust beim Trocknen über P_2O_5 Proz.	Gewichtsverlust beim Glühen Proz.
Ba	0,156	9,68
Ca	0,471	10,67
Mg	0,344	9,96
H	0,377	10,41
Na	0,124	10,22
K	0,079	9,66
NH_4	—	10,85

Die Gewichtsverluste beim Trocknen über P_2O_5, bezogen auf das Gewicht der über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Substanz (Spalte 1), sind äußerst gering, ordnen sich jedoch wieder in der Reihenfolge, daß die Tone, die stärker Wasser binden, auch beim Forttrocknen über P_2O_5 mehr an Gewicht verlieren. Aus diesen Werten ist also nichts Neues zu ersehen. Die Glühverluste, bezogen auf die über P_2O_5 getrocknete Substanz (Spalte 2), sind praktisch die gleichen, wenn auch hier die Glühverluste der Alkalitone etwas niedriger liegen als die der Erdalkalitone. Die Alkalitone halten also bei der Trocknung über konzentrierter Schwefelsäure keine relativ größeren Mengen an Wasser zurück, und die oben gegebenen Adsorptionsisothermen zeigen tatsächlich die Unterschiede der wirklichen Wassergehalte an.

Die logarithmischen Kurven ergeben, wie auch schon aus den mehrfachen Überschneidungen der Isothermen hervorgeht, daß auch der Adsorptionsexponent (1/n) für die mit verschiedenen Kationen gesättigten Tone wechselt. Der Adsorptionsverlauf wird somit bei den einzelnen Tonen verschieden sein. Die Geradlinigkeit ist in den meisten Fällen gut erfüllt, besonders bei dem Gr. Almeroder Ton, dagegen ist bei den Gäbersdorfer Tonen die Streuung größer, was wohl auf die geringe Einwage zurückzuführen ist, die erforderlich war, weil bei dem starken Wasserbindungsvermögen des Tones bei höheren Dampfdrucken unter Verwendung größerer Einwagen eine Gewichtskonstanz in absehbarer Zeit kaum zu erreichen war. Die absoluten Werte der Adsorptionsexponenten der ausgetauschten Tone von Gäbersdorf sind daher mit

einer größeren Ungenauigkeit behaftet, geben aber beim Vergleich untereinander die Veränderungen mit wechselndem Kation vollkommen einwandfrei wieder.

Es muß bemerkt werden, daß die verhältnismäßig großen Abweichungen von der Geradlinigkeit bei den Na- und NH_4-Tonen nicht auf Meßungenauigkeiten zurückzuführen sind. Die Punkte sind mehrfach nachkontrolliert worden und haben sich dabei als vollkommen zuverlässig erwiesen. Die genannte Abweichung ist auch später noch mehrfach beobachtet worden und muß also eine Eigentümlichkeit aller mit Na und NH_4 (vielleicht auch Li) gesättigten Kolloidkomplexe sein. Hier zeigt sich wieder, daß eine einfache empirische Adsorptionsformel, z. B. die Exponentialformel $a = \alpha p^{1/n}$, nicht alle Arten des Adsorptionsverlaufs an einem Stoff wiedergeben kann, wenn sie auch in vielen Fällen, wie ja die zahlreichen bisher gesammelten Beispiele zeigen, sehr gut anwendbar ist. Eine Erklärung hierfür ist bei dem empirischen Charakter der Beziehung und bei der Kompliziertheit des Adsorbens einstweilen kaum zu geben. Es wäre an die Möglichkeit einer Störung des gewöhnlichen Adsorptionsverlaufs durch Hydratbildung in der kolloiden Substanz zu denken. Andeutungen davon hat M. D. Thomas[1]) bei einem hochkolloiden Ton gefunden, der bei Sättigung mit Na und Ca eine oder zwei Stufen in der Adsorptionsisotherme zeigte. Bei anderen adsorbierten Ionen war Derartiges jedoch nicht zu beobachten. Auf jeden Fall spielt die Hydratbildung, wie schon Thomas hervorhebt, offenbar keine bedeutende Rolle, was insofern wichtig ist, als bei der Oberflächenberechnung aus der Wasseraufnahme andere als adsorptive Bindung nicht angenommen ist. Bei sämtlichen von ihm untersuchten Böden konnte z. B. Thomas nirgends eine ähnliche Abweichung feststellen, ebenso wie in dem ganzen hier gesammelten Material nichts Derartiges zu finden ist.

Bei der Gegenüberstellung der (1/n)-Werte zeigt sich, daß diejenigen der Erdalkalitone stets kleiner sind als die der Alkalitone (Tabelle 42).

Die H-Tone schließen sich den Erdalkalitonen an, wie auch schon bei vielen anderen Eigenschaften (z. B. Koagulationsvermögen u. ä.) beobachtet wurde. Auch innerhalb der Gruppen sind die (1/n)-Werte nicht gleich. So haben unter den Erdalkalitonen die Ba-Tone immer die niedrigsten, die Ca-Tone die höchsten Werte; die Mg-Tone nehmen eine Mittelstellung ein, die Stellung der Wasserstofftone in der Reihe schwankt.

[1]) M. D. Thomas, Soil Science **25**, 485 (1928).

Tabelle 42.

	Groß Almerode	Gäbersdorf
Ba	0,422	0,398
Ca	0,553	0,530
Mg	0,476	0,460
H	0,551	0,446
Na	(0,696)	(0,686)
K	0,700	0,662
NH_4	—	(0,660)

Die Reihenfolge in der Menge des adsorbierten Wassers ist, der Hydratation der Kationen entsprechend, bei den einwertigen $K < NH_4 < Na < (H)$. H ist hier in Klammern zugefügt, da es auf Grund seines (1/n)-Wertes mehr zur Gruppe der zweiwertigen Kationen gehört. Von den zweiwertigen Kationen verhält sich Mg bei beiden Tonen abweichend. Dieses Kation müßte eine wesentlich größere Wasseraufnahme bewirken als Ca-Ion. Dagegen adsorbiert Mg-Ton nur bei niedrigen Dampfdrucken mehr Wasser als Ca-Ton, die Isothermen schneiden sich. Überhaupt liegen die Isothermen bei den stark wasserbindenden Tonen viel enger zusammen als bei den weniger stark adsorbierenden. Man erhält den Eindruck, als ob die Wasserbindung an den Tonen zwar dem Hydratisierungsvermögen der betreffenden Kationen parallel geht, aber eine bestimmte obere Grenze besteht, die nicht überschritten werden kann. Diese ist beim Ca-Ton erreicht, so daß beim Mg-Ton keine weitere Adsorptionssteigerung mehr eintreten kann. Die Erscheinung wird einigermaßen verständlich, wenn man berücksichtigt, daß ein Unterschied bestehen muß zwischen Ionen, die in einer verdünnten Lösung frei beweglich sind und denen, die sich in der Nähe einer Grenzfläche befinden, die eine starke einseitige Anziehung auf sie ausübt. — Jedenfalls passen die obigen Ergebnisse, wenn man von den eben besprochenen Besonderheiten absieht, gut zu den Anschauungen, wie sie Wiegner für Tone in überschüssigem Wasser, also in Suspension, entwickelt hat. Nach ihm beruht die Wasserbindung der Tonteilchen auf der Hydratation der Kationen, welche die negativ geladenen Teilchen umgeben. Dann ist es auch verständlich, warum die Erdalkalitone mehr Wasser binden als die Alkalitone. Denn obwohl unsere Kenntnisse sowohl über den absoluten Hydratationsgrad der Ionen überhaupt wie über die relative Hydratation verschiedenwertiger Ionen noch sehr mangelhaft ist, so passen die vorhandenen Angaben doch zu unseren Beobachtungen. Nach

Remy[1]) beträgt die je Kation gebundene Zahl Wassermolekeln unter der Annahme, daß ein Cl-Ion 10 Molekeln Wasser bindet, für: K^+ 11,6; Na^+ 18,4; Li^+ 27,1; Ba^{++} 17; Ca^{++} 28,1. Manchot[2]) gibt folgende Zahlen: K^+ 5,5; Na^+ 8,7; Ca^{++} 14,6; Mg^{++} 13,0; Ba^{++} 16,8; hier nimmt allerdings die Hydratation von Mg nach Ba etwas zu, was eigentlich nicht wahrscheinlich scheint, wenn man an die stets wieder bestätigte Abnahme der Hydratation mit zunehmender Atomgröße bei den Alkalikationen denkt.

Auch für die Anomalie beim Mg finden sich in Wiegners Theorie Anhaltspunkte; er konnte feststellen, daß beim Umtausch zweiwertiger Ionen die lyotrope Reihe sich nicht umkehrt und erklärt das dadurch, daß $Mg(OH)_2$ wegen seiner geringen Löslichkeit zum Teil in undissoziierter Form vorliegt, also die Konzentration der abdissoziierten austauschbaren Kationen an einem Mg-Permutit geringer ist als an einem Permutit, dessen bewegliches Kation leicht lösliche Hydroxyde bildet. Wenn also bei der Wasserbindung an Tonen die Hydratation der adsorbierten Ionen eine bedeutende Rolle spielt, so ist dadurch auch das Zurückbleiben des Mg-Tons verständlich, denn ein nicht abdissoziiertes adsorbiertes Kation wird sein Hydratationsvermögen nicht voll absättigen können.

Auch die Adsorptionsexponenten (1/n) haben bei den verschiedenen Tonen andere Werte, und zwar sind sie für Erdalkalitone und H-Ton durchweg kleiner als für Alkalitone. Dies würde nach der schon oben angewendeten Anschauungsweise bedeuten, daß an den Tonen der ersten Gruppe das Wasser auch energischer gebunden wird, und zwar in verschiedenem Maße, entsprechend den (1/n)-Werten der Tone. Danach wird es auch verständlich, daß W. W. Pate[3]) für Erdalkalitone immer eine größere Benetzungswärme fand als für Alkalitone, obwohl bei hohen Dampfdrucken z. B. Na-Ton mehr Wasser adsorbiert, als alle Erdalkalitone. An der integralen Benetzungswärme haben ja gerade die bei niedrigen Dampfdrucken adsorbierten Mengen einen Hauptanteil.

Die Art der adsorbierten Kationen beeinflußt also nicht nur die absolute Menge des adsorbierten Wassers, sondern auch den Verlauf der Adsorption selbst. Dies ist aber sehr zu berücksichtigen, wenn man aus dem Adsorptionsvermögen Berechnungen der Oberfläche vornehmen und verschiedene Böden oder Tone vergleichen will. Ein mit Ca gesättigter Ton ist nicht ohne weiteres einem mit Na gesättigten vergleichbar. Erstens würde wegen der schwächeren Wasserbindung die Oberfläche

[1]) Remy, Ztschr. f. Elektrochem. **29**, 365 (1923).
[2]) Manchot, Ztschr. f. anorg. Chem. **141**, 45 (1924).
[3]) W. W. Pate, Soil Science **20**, 329 (1925).

des Na-Tones im Verhältnis zu der des Ca-Tones viel zu niedrig ausfallen, anderseits darf man überhaupt nicht die Wasseradsorption an einem Na-Ton in derselben Weise auswerten wie die an einem Ca-Ton, denn bei dem ersten ist z. B. im Falle des Groß Almeroder Tons $(1/n) = 0{,}696$, beim zweiten 0,553. Um eine Vergleichbarkeit zu erreichen, müßte zunächst etwa der Na-Ton in Ca-Ton umgesättigt werden, wenn auch selbst dann noch Unterschiede im Adsorptionsverlauf vorhanden sein können, die ihre Ursache in den verschiedenen Eigenschaften des anionischen Anteils haben, dessen Beschaffenheit nicht in unserer Hand liegt. Anderseits ist diese Vorsicht nicht bei allen Kationen erforderlich. Wie man in den Fig. 20—22 sieht, drängen sich die Adsorptionsisothermen der Ca-, Mg- und H-Tone sehr zusammen; auch ihre $(1/n)$-Werte sind nicht allzu verschieden. Nun sind es gerade diese Ionen, mit denen die Böden unserer Zonen, Braunerden, Podsolböden, Schwarzerden u. ä., fast zu 100 Proz. gesättigt sind. Solche Böden muß man demnach auch ohne Vorbehandlung mit genügender Genauigkeit hinsichtlich ihrer Oberfläche miteinander vergleichen können. Dies ist bisher geschehen und war, wie aus den stets ermittelten Adsorptionsexponenten hervorgeht, berechtigt. Auf die Notwendigkeit, den Bestand an adsorbierten Kationen bei der Bestimmung der Hygroskopizität zu berücksichtigen, weist auch M. D. Thomas[1]) hin.

Es wurde weiter untersucht, ob die Bodenkationen nur dann ihren Einfluß auf den Adsorptionsverlauf geltend machen, wenn sie in austauschbarer Form vorliegen, also in lockerer Bindung an der Oberfläche des anionischen Anteils haften.

Hierzu wurden die Adsorptionsisothermen von geglühten ausgetauschten Tonen aufgenommen, und zwar wurden verwendet Ba-, Ca-, Mg-, H-, Na- und K-Ton von Gäbersdorf. Proben dieser Tone wurden auf dem Teklubrenner bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Tone verlieren nach dieser Behandlung, wie Versuche zeigten, ihr Austauschvermögen gänzlich. Behandelte man z. B. geglühten Ca-Ton mit n-NH_4-Lösung, so zeigte diese auch nach zwölfstündigem Stehen noch keine Spur von Ca-Reaktion. Danach ist also anzunehmen, daß die adsorbierten Kationen bei den hohen Temperaturen des Glühens mit dem allerdings auch stark veränderten Aluminosilikatanteil des Tons festere Verbindungen eingehen, die auch zu schwer löslich sind, um irgendwelche chemische Austauschreaktionen mit Neutralsalzen zu geben. Die Isothermen der Tone sind in Fig. 23 abgebildet; die zugehörigen Zahlen enthält Tabelle 43.

[1]) M. D. Thomas, Soil Science **25**, 485 (1928).

Tabelle 43.

p mm	a in Millimol/g. Ton von Gäbersdorf, geglüht					
	Ba	Ca	Mg	K	Na	H
15,2	4,19	4,18	4,23	4,17	4,53	4,35
13,1	2,47	2,535	2,47	2,27	2,70	2,60
10,2	1,46	1,56	1,44	1,42	1,56	1,66
6,7	0,84	0,888	0,81	0,883	0,877	0,95
5,0	0,702	0,76	0,69	0,76	0,76	0,815
3,1	0,561	0,591	0,568	0,60	0,602	0,645
1,2	0,365	0,386	0,363	0,367	0,38	0,408

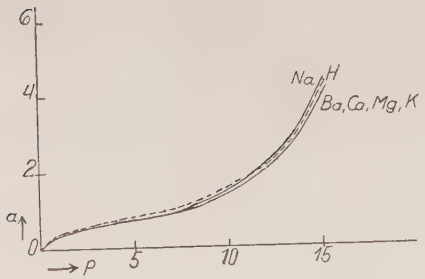

Fig. 23.
Adsorption von H_2O an geglühten ausgetauschten Tonen von Gäbersdorf.

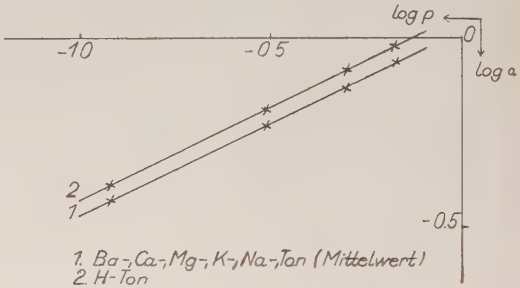

Fig. 23a.

Wie man aus den Figuren sieht, fallen die Isothermen für alle Tone nahezu zusammen. Eine Abweichung stellt die etwas höhere Wasseraufnahme des Na-Tons bei höheren Drucken dar; bei tieferen Drucken, von 6,7 mm an, stimmt ihre Isotherme jedoch mit den Isothermen der übrigen Tone auch überein. Ferner hat die Adsorptionsisotherme des H-Tons einen durchweg höheren Verlauf. Im ganzen sind jedoch die Unterschiede im Vergleich zu den bei den ungeglühten Tonen beobachteten so gering, daß man die Kurven als praktisch zusammenfallend ansehen darf. Der zugehörige Adsorptionsexponent ist für alle Tone gleich und beträgt 0,563; er ist also von derselben Größenordnung wie bei den natürlichen vorwiegend Erdalkali enthaltenden Tonen. Die Kationen machen also nur in austauschfähigem Zustande dann ihren kennzeichnenden Einfluß auf die Wasseradsorption geltend. Obwohl diese Beobachtung bisher nur an dem einen Ton ausgeführt wurde, so darf man wohl die Schlüsse daraus verallgemeinern, weil die Veränderungen, die

Tone beim Glühen erfahren, bei verschiedenen Arten sicher in derselben Richtung gehen[1)2)3)4)].

Es bleibt noch nachzuprüfen, ob die Erscheinungen bei den Böden den bisher bei Tonen beobachteten ganz entsprechende sind. Darauf deuten die Befunde von M. D. Thomas[5)] hin, der an mit verschiedenen Kationen gesättigten Böden dieselbe Reihenfolge in der Stärke der Wasserbindung fand, wie sie bei den Tonen vorliegt. Die Zahl der von ihm bestimmten Punkte der Adsorptionsisothermen bei tiefen Drucken reicht jedoch meist nicht aus, um (1/n) mit hinreichender Genauigkeit zu ermitteln. Ferner wurde nach seinen Angaben der Boden nach Durchlaufen der einzelnen Dampfdruckstufen im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Das scheint aber nicht einwandfrei, denn (siehe oben) der hochdisperse Bodenanteil erleidet bei derartiger Trocknung irreversible Veränderungen (darunter auch Wasserabgabe) und das Produkt, auf welches die bei höheren Dampfdrucken gemessenen Wassergehalte bezogen werden, kann dann wesentlich verschieden sein von dem, das bei den einzelnen Druckstufen vorliegt. In der vorliegenden Arbeit wurden daher sämtliche Punkte der Adsorptionsisotherme auch wirklich bei derselben Temperatur aufgenommen, unter wesentlich langwierigerer Trocknung im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur.

Es wurden demnach hier für einige wenige Böden, die verschiedene adsorbierte Kationen enthielten, die Adsorptionskurven aufgenommen. Besondere Anteilnahme verdienen unter anderem Salzböden, die sich vor allen bisher verwendeten besonders durch einen meist recht großen Na-Gehalt des adsorbierenden Komplexes auszeichnen.

Es standen zwei derartige Böden zur Verfügung, die wir der Freundlichkeit von Herrn Professor Dr. A. v. Sigmond, Budapest verdanken.

11. Ein ausgelaugter, soda- und kalkfreier Szikboden von Hortobágy, Solonez-Typ.

12. Ein soda- und kalkhaltiger Szikboden von Dömsöd, Solontschak-Typ.

Die in der üblichen Weise aufgenommenen Adsorptionsisothermen sind in Fig. 24 und 25[6)] wiedergegeben; die zugehörigen Werte sind in

[1)] G. Tammann u. Pape, Ztschr. f. anorg. Chem. **127**, 43 (1923).

[2)] A. Ginsberg, C. Nikogosjan u. A. Tschitajew, Arb. a. d. Inst. f. angew. Min. Moskau Nr. 22 (1926).

[3)] A. Ginsberg u. C. Nikogosjan, Keramik und Glas **5**, 81 (1929).

[4)] K. Spangenberg, Keram. Rdsch. Nr. 21 (1927); Ztschr. f. Kristallographie **64**, 498 (1927).

[5)] M. D. Thomas, Soil Science **25**, 485 (1928).

[6)] Kurve 1.

Tabelle 45 enthalten. Fig. 24a und 25a zeigen die logarithmischen Kurven, Tabelle 44 die (1/n)-Werte.

Tabelle 44.

Boden	$\left(\frac{1}{n}\right)_{20}$
Hortobágy, natürlich	0,605
Dömsöd, natürlich	0,633
Hortobágy, mit Ca gesättigt . .	0,470
Dömsöd, mit Ca gesättigt . . .	0,483
Dömsöd, dialysiert	0,483

Wie man sieht, besteht bis ins einzelnste Analogie zwischen den Tonen und den echten Böden. Die Adsorptionsisotherme der Szikböden bei niedrigen Dampfdrucken besitzt nicht nur einen bedeutend höheren Adsorptionsexponenten als die bisher untersuchten Braunerden und

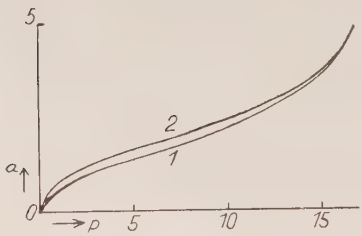

Fig. 24.
Adsorption von H_2O an Boden von Hortobágy.

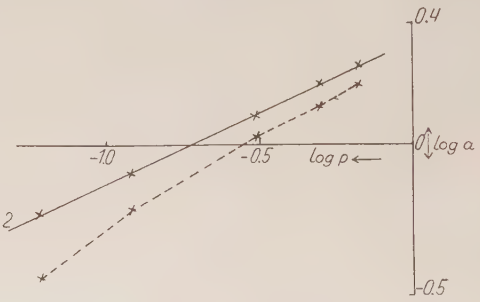

Fig. 24a.

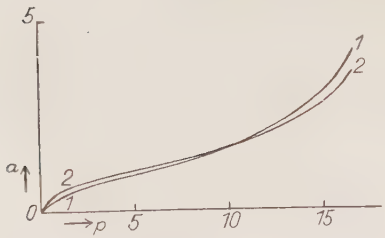

Fig. 25.
Adsorption von H_2O an Boden von Dömsöd.

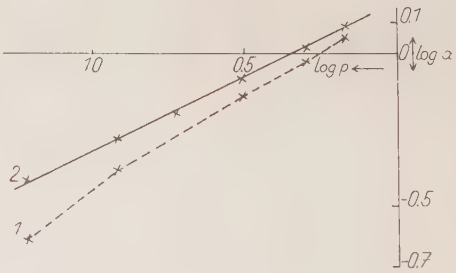

Fig. 25a.

die Schwarzerde, sondern die logarithmische Kurve zeigt auch die schon bei den Tonen beobachteten Abweichungen von der Geradlinigkeit. Der Adsorptionsexponent ist hier nur, da es sich um Böden handelt, kleiner

als bei den entsprechenden Na-Tonen. Proben der Böden wurden dann in der oben beschriebenen Weise mit Ca gesättigt. Dadurch ändert sich der Verlauf ihrer Adsorptionsisothermen, wie aus den Fig. 24 und 25[1]) sowie Tabelle 45 gleichfalls hervorgeht.

Tabelle 45.

p mm	a in Millimol/g.				
	Hortobágy		Dömsöd		
	natürlich	Ca	natürlich	Ca	dialysiert
16,5	4,55	4,49	4,05	3,47	3,50
15,2	3,64	3,73	3,11	2,80	2,84
13,1	2,96	3,08	2,39	2,25	2,25
10,2	2,23	2,46	1,64	1,68	1,68
6,7	1,59	1,85	1,125	1,24	1,23
5,0	1,34	1,59	0,933	1,05	1,04
3,1	1,07	1,245	0,725	0,822	0,825
1,2	0,606	0,805	0,410	0,524	0,524
0,6	0,361	0,595	0,243	0,373	0,382

(1/n) nimmt ab auf Werte, die ganz denen unserer Braun- und Schwarzerden entsprechen (Tab. 44); die für die Na-haltigen Komplexe kennzeichnende Abweichung der logarithmischen Kurve verschwindet. Entsprechenden Erfolg, wie Austausch mittels eines Neutralsalzes des Kalziums, muß nach Gedroiz bei dem Ca-Na-Solontschak, falls er genügend $CaCO_3$ enthält, Dialyse bewirken, durch welche die löslichen Na-Salze entfernt werden. Eine Probe des Bodens von Dömsöd wurde daher 14 Tage lang dialysiert. Die Außenflüssigkeit zeigte dann nur noch ganz geringe Spuren von CO_2. Die Bodensuspension wurde bei niedriger Temperatur eingedunstet. Die Kurven und Zahlenwerte des so erhaltenen Bodens (Tabelle 45, Fig. 25) fallen mit denen des durch Austausch mit $CaCl_2$ erhaltenen Bodens vollständig zusammen. Aus allem ist zu schließen, daß zwischen dem Kern des adsorbierenden Komplexes von Solonez- und Solontschakböden einerseits und dem von Braunerden, Podsolböden und Schwarzerden anderseits kein grundsätzlicher Unterschied besteht. Die Unterschiede in der Wasserbindung sind zum ganz überwiegenden Teil der Verschiedenheit der absättigenden Kationen zuzuschreiben. Es genügt, die Böden mit Ca zu sättigen, um sie in einen mit dem der bisher untersuchten Böden vergleichbaren Zustand überzuführen. Anderseits könnte bei Böden der Verlauf der Adsorptionsisotherme, genauer der Wert (1/n), geradezu dazu dienen, um Alkali-

[1]) Kurve 2.

böden von Erdalkali-Wasserstoff-Böden zu unterscheiden. Bei Übergangsböden würden wohl auch die Adsorptionsexponenten mittlere Werte besitzen. Über Böden mit wechselndem Verhältnis an Na und Ca bzw. Mg oder H im adsorbierenden Komplex liegen noch keine Untersuchungen in dieser Richtung vor.

Es wurden umgekehrt einige hiesige Böden in Alkaliböden übergeführt, um die eben gemachte Feststellung zu prüfen, daß in erster Linie die adsorbierten Kationen den Verlauf der Isothermen bestimmen.

Tabelle 46.

p mm	a in Millimol/g.					
	Rostersdorf				Boguslawitz	
	Ca	H	Na	K	Na	Ca
16,5	6,52	6,27	6,84	5,78	1,72	2,05
15,2	5,67	5,40	5,68	4,92	1,36	1,71
13,1	4,75	4,51	4,61	4,00	1,015	1,38
10,2	3,73	3,60	3,48	2,97	0,735	1,10
6,7	2,73	2,64	2,41	1,99	0,536	0,845
5,0	2,33	2,23	2,09	1,61	0,456	0,748
3,1	1,85	1,78	1,68	1,24	0,364	0,611
1,2	1,21	1,22	1,04	0,721	0,231	0,414
0,6	0,89	0,917	0,616	0,499	0,154	0,312

Proben des Bodens von Rostersdorf wurden mit H, Na und K, eine Probe der Schwarzerde mit Na gesättigt. Von ihnen wurden die Adsorptionsisothermen ermittelt (Tabelle 46; Fig. 26 und 27). Zum Vergleich sind außerdem noch die Kurven für die mit Ca gesättigten Böden eingetragen. Wie man aus den logarithmischen Kurven und den in Tabelle 47 zusammengestellten (1/n)-Werten ersieht, entsprechen die Einflüsse der adsorbierten Kationen hier ganz denen, die an den Tonen festgestellt wurden.

Tabelle 47.

Boden	$\left(\frac{1}{n}\right)_{20}$
Rostersdorf Ca . . .	0,461
,, Na . . .	0,569
,, K . . .	0,561
Boguslawitz Ca . . .	0,416
,, Na . . .	0,530

Die Na- und K-Böden adsorbieren weniger Wasser und besitzen einen größeren (1/n)-Wert als die Ca-Böden (und dementsprechend als

die natürlichen Böden). Auch die Abweichung der logarithmischen Kurven von der Geradlinigkeit bei den Na-Böden ist wieder vorhanden. Die Adsorptionsexponenten selbst der Alkaliböden liegen, wie nach Früherem zu erwarten war, niedriger, als bei den Alkalitonen, und zwar bei der an organischer Substanz reicheren Schwarzerde mehr als bei der Braunerde. Es kann also als berechtigt angesehen werden, die für Tone mit verschiedenen sättigenden Kationen erhaltenen Ergebnisse

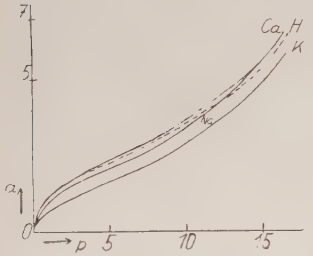

Fig. 26.
Adsorption an ausgetauschten Böden von Rostersdorf.

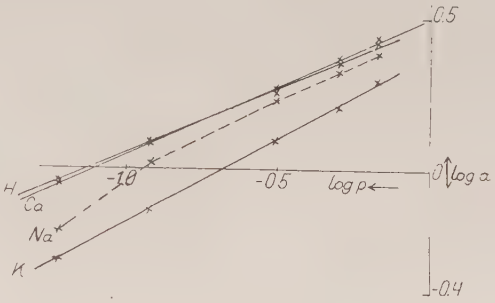

Fig. 26a.

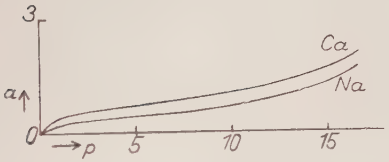

Fig. 27.
Adsorption von H_2O an ausgetauschten Böden von Boguslawitz.

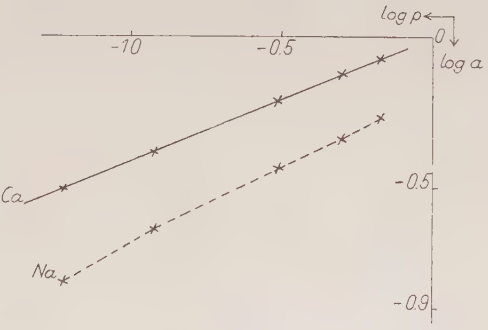

Fig. 27a.

auf Böden (unter Berücksichtigung der durch den anionischen und nicht adsorptionsfähigen Anteil bedingten Verschiedenheiten) zu übertragen.

Der Gesamtverlauf der Adsorptionsisotherme bis zum Wendepunkte kommt somit durch mehr oder weniger verwickelte Übereinanderlagerung der Einflüsse zustande, die kationischer, sowie anionischer und austauschunfähiger Anteil des kolloiden Komplexes von Böden und Tonen auf die Adsorption ausüben. Stimmen Böden oder Tone in den Eigenschaften des zweiten Anteils praktisch überein, so werden bei einheitlicher Absättigung ihres Komplexes mit einem Kation die Isothermen nahezu affin, die Wasseradsorptionen an den betreffenden Stoffen sind vergleichbar. Ist dies nicht der Fall, so wird der Vergleich

in dem Maße ungenauer, wie die Verschiedenheiten des anionischen Anteils hervortreten. Dies wird bei Böden, wie oben gezeigt wurde, in nicht allzu hohem Maße der Fall sein, so daß man Böden, die nur Ca, Mg und H in austauschbarer Form enthalten, ohne weiteres vergleichen kann. Weniger berechtigt ist ein solches Vorgehen beim Vergleich zwischen Böden und Tonen, von denen die letztgenannten ja stets höhere Adsorptionsexponenten besitzen. Wenn dies bisher bei der Oberflächenberechnung doch geschah, und auch weiter unten noch geschieht, so darf es immer nur mit dem Bewußtsein stattfinden, daß hier eine möglicherweise nicht kleine Vernachlässigung eingeführt wurde. Aber selbst bei viel einfacher aufgebauten Stoffen, als es der Boden ist, sind die Vorstellungen über den wahren Adsorptionsverlauf im Zusammenhang mit der Gestalt der Adsorptionsisotherme und damit den Eigenschaften der Grenzfläche noch nicht so klar entwickelt, daß es berechtigt erschiene, jetzt eine derartige Ableitung bei einem der verwickeltsten Dispersoide zu versuchen. Es muß hier genügen, sich eine Vorstellung über den allgemeinen Adsorptionsverlauf zu bilden. Man kann sich vorstellen, daß die Oberfläche der hochdispersen Bodenbestandteile eine nicht allzu gleichmäßige Beschaffenheit haben wird. Bestimmte Oberflächenteile, die hochdispersen kristallinen und nicht zeolithischen Verbindungen angehören, besitzen rein physikalisches Adsorptionsvermögen (im Sinne Gedroiz'). Anderseits liegen jene hochreaktionsfähigen kolloiden, zum Teil amorphen, anorganischen und organischen Verbindungen (dies Wort im weitesten Sinne gebraucht) vor, die sich durch Kationen- (vielleicht auch Anionen-)austauschvermögen auszeichnen (physikalisch-chemische Adsorption) und sicher zum mindesten einen sehr erheblichen Teil der Bodenoberfläche liefern. Endlich sind einfache kolloide Oxyde und organische Stoffe vorhanden, die wieder nicht allzu starkes physikalisch-chemisches Adsorptionsvermögen besitzen[1]) und so eine Übergangsstellung einnehmen. Physikalisches Adsorptionsvermögen werden aber in mehr oder minder starkem Maße die Stoffe aller drei Gruppen besitzen, da dieses hauptsächlich vom Vorhandensein der Oberfläche an sich bedingt wird. Betrachtet man jetzt die Wasseradsorption, so wird sie an Stoffen ohne Austauschvermögen verhältnismäßig einfach verlaufen und, soweit nicht die für Dämpfe möglichen Besonderheiten (zunehmende Schichtverdickung, Kapillarkondensation) sich einstellen, weitgehend der Adsorption der Gase ähneln. Anders bei den austauschfähigen Verbindungen. Nach der schon zitierten Anschauung von

[1]) O. C. Magistad, Journ. Amer. Soc. Agron. **21**, 1045 (1929).

Wiegner[1])[2]) und Jenny[3]) bilden die austauschbaren hydratisierten Kationen (und vielleicht auch Anionen) in überschüssigem Wasser, d. h. also z. B. in einer Tonsuspension, um die negativ geladenen Tonteilchen einen Schwarm, in dem sie verhältnismäßig frei beweglich sind. Jedes Tonteilchen ist von einer elektrischen Doppelschicht umgeben, deren äußere Belegung durch leicht bewegliche Kationen und deren innere Belegung durch an der Oberfläche festhaftende Anionen, wahrscheinlich OH^--Ionen, gebildet wird. Die Kationen befinden sich danach im Zustande „elektrischer Adsorption" im Sinne I. N. Mukherjees[4]), während die entsprechenden Anionen, nach Wiegner die OH^--Ionen, primär an der Oberfläche adsorbiert sind. Man kann die austauschfähigen Verbindungen im Boden allerdings auch vom Standpunkte der rein chemischen Theorie der Aufladung durch Oberflächendissoziation (Michaelis, Pauli) behandeln. Grundlegende Unterschiede werden dadurch in unsere Betrachtungsweise nicht gebracht. Entzieht man nun dem Ton Wasser, so wird dies zunächst keinen Einfluß auf die Beweglichkeit der Ionen haben. Schließlich aber, wenn wir weit genug unterhalb des Sättigungsdrucks des Wasserdampfes sind, wird ein Punkt erreicht, von dem an die Beweglichkeit der Ionen gehindert wird, weil die adsorbierte Wasserschicht zu dünn wird; außerdem wird eine Dehydratation der Ionen selbst einsetzen. Diese beiden Vorgänge werden mit sinkendem Dampfdruck immer weiter fortschreiten, bis beim Dampfdruck 0, also nach Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure, alles Wasser dem unlöslichen anionischen Anteil und den Ionen theoretisch entzogen sein müßte. Die Kationen liegen dann in der Oberfläche des Komplexes fest, wie die Ionen oder Molekeln einer auskristallisierten wasserlöslichen Substanz. Praktisch wird bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur eine vollständige Entwässerung beim Gleichgewichtsdruck 0 nicht erreicht. Es bleiben die „permanenten Wasserhäute" (Bunsen) bestehen, die mit großer Festigkeit an den Oberflächen haften. Hierbei muß hervorgehoben werden, daß es sich dabei nicht um geschlossene Wasserhäute handeln wird, sondern an besonders „aktiven Stellen" [Langmuir[5])] der Oberflächen, Stellen, die im Sinne M. Polanyis[6]) und

[1]) G. Wiegner, Koll.-Ztschr. **36** E, 341 (1925).

[2]) G. Wiegner u. H. Pallmann, Verhandl. d. 2. Komm. d. Internat. Bdkdl. Ges. Budapest 1929 B, 92.

[3]) H. Jenny, Koll.-Beih. **23**, 428 (1927).

[4]) I. N. Mukherjee, Trans. Faraday Soc. **16**, 103 (1921); Koll.-Ztschr. **49**, 362 (1929); auch N. Schilow u. K. Tschmutow, Ztschr. f. physik. Chem. **133**, 188 (1928).

[5]) I. Langmuir, Trans. Faraday Soc. **17**, 607 (1921/22).

[6]) M. Polanyi, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Ges. **18**, 55 (1916).

A. Euckens[1]) ein besonders hohes Adsorptionspotential besitzen, werden Wassermolekeln zurückgehalten. Daß solche Stellen besonderer Aktivität bei vielen Stoffen vorhanden sind, haben zahlreiche neue Untersuchungen über Katalyse, z. B. von H. S. Taylor und Mitarbeitern[2])[3]), gezeigt, obwohl nach den letzten Ergebnissen von A. Magnus und Mitarbeitern[4]) die Bedeutung der aktiven Stellen etwas überschätzt zu sein scheint. (In dieser Richtung geht auch die Anschauung B. Iljins[5]), die aber mit den Befunden O. Ruffs[6]) unvereinbar ist.) Nun ist wohl anzunehmen, daß Punkte, an denen im trockenen kolloiden Komplex die austauschbaren Kationen sitzen, gleichfalls solche aktive Zentren, jedenfalls in bezug auf die Wasseradsorption, sein werden, da die Ionen eine große Affinität zum Wasser besitzen. Tatsächlich geht auch aus den oben beschriebenen Versuchen über weitere Trocknung bei 100° von bei Zimmertemperatur getrockneten, ausgetauschten Tonen hervor, daß die fernere Gewichtsabnahme bei den Tonen am größten ist, die am meisten Wasser an ihren Kationen binden. Selbst beim Glühverlust kommen die Unterschiede noch schwach zum Ausdruck. (Es soll damit nicht gesagt werden, daß die Oberflächen der Verbindungen, an denen keine Austauschreaktionen stattfinden, ganz gleichmäßig beschaffen sind. Auch hier werden Stellen höherer und niedrigerer Aktivität zu finden sein, nur daß die Gegensätze nicht so ausgesprochen sind, wie bei den Oberflächen mit spezifisch physikalisch-chemischen Adsorptionsvermögen.) Umgekehrt wie beim Trocknen vollzieht sich selbstverständlich der eben beschriebene Vorgang bei der Wasseraufnahme. Hier tritt mit steigendem Dampfdruck eine zunehmende Hydratation der Oberfläche und der in ihr sitzenden austauschfähigen Kationen ein. Letztere lösen sich dann allmählich von der Oberfläche los und erreichen einen immer höheren Grad von Beweglichkeit. Daß die Loslösung der Ionen allmählich von statten geht, wird durch den stetigen Verlauf der Wärmekurve bei der Benetzung von Boden nahegelegt. Geschähe die Loslösung plötzlich, so wäre an einem bestimmten Punkt der Wärmekurve eine Unstetigkeit zu erwarten, weil hier eine Wärmetönung auftreten müßte, die den Charakter einer Dissoziationswärme hat. An den Stellen, wo die Kationen auf der Oberfläche gesessen haben, wird wahrscheinlich die Hydratation verhältnismäßig stark sein,

[1]) A. Eucken, Ber. d. Deutsch. Physik. Ges. **16**, 345 (1914).
[2]) H. S. Taylor, Ztschr. f. Elektrochem. **35**, 542 (1929).
[3]) H. S. Taylor u. G. Kistiakowski, Ztschr. f. phys. Chem. **125**, 341 (1927).
[4]) A. Magnus u. Kratz, zit. Sauter, Koll.-Ztschr. **49**, 452 (1929).
[5]) B. Iljin, Ztschr. f. physik. Chem. **107**, 145 (1923).
[6]) O. Ruff, Koll.-Ztschr. von **30**, 356 (1922) an; Ber. **60**, 411, 426 (1927).

da sich dort die OH^--Ionen befinden, welche die negative Aufladung des kolloiden Komplexes bedingen und sich durch starke Hydratation auszeichnen. Man kommt so zu Modellen der Flüssigkeitsgrenzschicht, wie sie etwa denen von Fodor und Schönfeld[1]) und S. Mattson[2]) entsprechen. Glüht man den Ton, so treten tiefgreifende Veränderungen infolge von Dehydratation im chemischen Bau der adsorptionsfähigen Verbindungen ein und die Kationen gehen in unmittelbare feste Bindung mit den Aluminosilikat-Anionen des Komplexes oder seinen Zerfallsprodukten über. Es entstehen unlösliche Verbindungen und zugleich verschwinden die Unterschiede im Wasseradsorptionsvermögen, ebenso wie das Austauschvermögen.

Vielleicht sind es gerade die letzten, sehr fest haftenden Wasserspuren, welche für die Adsorptionsaktivität der Oberfläche des Komplexes von Wichtigkeit sind. Sie verhindern die Absättigung aktiver Stellen des anionischen Anteils gegen andere Stellen innerhalb des Komplexes selbst. Denkt man sich den hochdispersen, austauschfähigen Teil der Bodendispersoide durch die Verwitterung der kristallinen Verbindungen entstanden, so besteht letztere zum großen Teil in der Auflockerung des Kristallgerüsts durch sich eindrängendes Wasser. An den zerklüfteten Oberflächen werden dann Hervorragungen vorhanden sein, die vom Augenblicke ihrer Entstehung an stets von adsorbierten Wassermolekeln umgeben, gewissermaßen abgestützt, sind. Solche Stellen sind nach Taylor[3]) besonders die Träger der Aktivität; ihre Beständigkeit ist an das Vorhandensein dieser ganz besonders fest gebundenen Wassermolekeln geknüpft. Werden diese bei starker Trocknung fortgenommen, so werden die Kräfte dieser Oberflächenmolekel, die infolge ihrer exponierten Lage ein etwas erhöhtes Bewegungsvermögen besitzen, sich nach anderen Punkten der Oberfläche hin mehr oder weniger irreversibel absättigen. Dadurch läßt sich die außerordentliche Empfindlichkeit des Adsorptionsvermögens von Böden und Tonen gegen Trocknung unter Temperaturerhöhung vielleicht erklären. Der Vorgang entspricht etwa dem von Taylor beobachteten Rückgang im Katalysiervermögen von Kontaktstoffen bei „Oberflächensinterung" derselben durch Erhitzen.

Zwischen den Punkten, an denen Kationenaustausch stattfindet, werden Oberflächengebiete liegen, die vorwiegend unmittelbar Wasser

[1]) A. Fodor u. B. Schönfeld, Koll.-Beih. **19**, 1 (1924).
[2]) S. Mattson, Soil Science **25**, 289 (1928).
[3]) H. S. Taylor, Proc. Roy. Soc. London A **108**, 105 (1925).

binden, also nicht auf dem Wege der Ionenhydratation. Diese Gebiete wären es, deren Eigenschaften den „anionischen Faktor" bei der Beeinflussung des Adsorptionsverlaufs am Komplex mit bilden. Die ganze Wasseradsorption setzt sich dann also zusammen aus der mittelbaren Adsorption, d. h. der Hydratation der selbst adsorbierten (physikalisch-chemisch) Kationen und aus der unmittelbaren Adsorption an der Oberfläche selbst. (Auf die Ähnlichkeit zwischen Adsorption und Hydratation [allgemein Solvatation] hat schon Wo. Ostwald[1]) hingewiesen. Es ist deshalb kein Grund vorhanden, dieses mittelbar gebundene Wasser von dem unmittelbar adsorbierten zu trennen.) Die Beschaffenheit dieser einzelnen Adsorptionsarten und ihr Anteil an der Gesamtadsorption bestimmen deren Gesamtverlauf.

Es mag auffallen, daß bei den Veränderungen in Menge und Verlauf der Wasseradsorption immer nur Veränderungen der spezifischen Oberflächeneigenschaften ins Auge gefaßt wurden. Bekanntlich gehen ja mit den Änderungen im Gehalt an adsorbierten Kationen auch solche des Dispersitätsgrades des Bodenkomplexes Hand in Hand, und es möchte scheinen, als ob dadurch auch Änderungen der Gesamtoberfläche zustande kommen können. Dies ist jedoch nicht wahrscheinlich, vielmehr wird bei der Bildung von Sekundärteilchen, wie sie z. B. bei Umsättigung eines Na-Tons in Ca-Ton eintritt, hauptsächlich eine Umwandlung von freier Teilchenoberfläche in „innere" Oberfläche stattfinden, wobei eine Verminderung der Gesamtoberfläche nur dann eintreten könnte, wenn die Zusammenlagerung so eng würde, daß in die Zwischenräume der Primärteilchen, also ins Innere der Sekundärteilchen, die Wassermolekeln nicht eindringen können. Aber schon nach den oben genannten Beobachtungen von Mattson, der fand, daß die gesamte austauschfähige Bodenoberfläche den großen Methylenblauionen ebenso leicht zugänglich ist, wie den anorganischen Metallionen, Neugebohrn und anderen ist das höchst unwahrscheinlich; unwahrscheinlich sogar für Hohlräume, die nicht durch derartige Koagulation von immerhin zum Teil noch ziemlich groben Primärteilchen des Komplexes entstanden sind, sondern mizellare Zwischenräume organischer Kolloide darstellen. Es ist überhaupt wahrscheinlich, daß erst bei hohen Dampfdrucken und im Gleichgewicht mit reinem Wasser, also z. B. in Suspensionen, die Dispersitätsunterschiede zwischen einem Ca-Ton und einem Na-Ton zum Ausdruck kommen, indem das Quellungsvermögen des Na-Tons dem unbegrenzten Quellungsvermögen, also der Fähigkeit, unbegrenzte Mengen ungebundenen Wassers zwischen seine Teilchen

[1]) Wo. Ostwald, Koll.-Ztschr. **9**, 189 (1911).

zu schieben, näher kommt, als das des Ca-Tons. Die Adsorptionsisotherme des Na-Tons schneidet ja auch erst bei sehr hohen Dampfdrucken die Isothermen der mit Erdalkalien und Wasserstoff gesättigten Tone. Bei tiefen Dampfdrucken, bei denen kein ungebundenes Wasser zwischen den Tonteilchen vorliegt, muß dann der Unterschied zwischen grobdispers und feindispers sich weitgehend verwischen, weil in diesem Gebiet die reversible Aggregation durch Austrocknung bei sämtlichen Tonen eingetreten ist. Nur wird die Zusammenlagerung der Primärteilchen beim Na-Ton enger sein können, als beim Ca-Ton, dessen Vielkornstruktur schon von vornherein die Vorbedingung zu einer mehr sperrigen Struktur im trockenen Zustande liefert. Dabei können zwischen den Teilchen des Na-Tons sehr wohl Zwischenräume entstehen, die enger sind, als der Durchmesser der Wassermolekeln, bei der Wasseraufnahme unter Quellung drängt dieses jedoch die Teilchen auseinander. Während demnach bei dem Ca-Ton die adsorbierende Oberfläche zum weitaus überwiegenden Teil infolge der sperrigen Struktur (die auch in geringerer Festigkeit im trockenen Zustande zum Ausdruck kommt) schon zugänglich ist, wird dies beim Na-Ton zum Teil erst bei der Quellung erreicht und müßte bei Verhinderung der Quellung durch Druck unterbleiben. Anderseits besitzt auch der Ca-Ton noch ein erhebliches Quellungsvermögen, wie unter anderem die voluminöse Beschaffenheit des aus Suspensionen abgesetzten Bodensatzes lehrt. Aus alledem geht hervor, daß die Sekundärteilchen der Ca-Tone sicher ziemlich stark mit Wasser durchtränkt sind, was um so wahrscheinlicher ist, als die Ca-Ionen, wie oben festgestellt, überhaupt eine viel stärkere Wasserbindung bewirken, als die Na-Ionen.

Auf Grund dieser Betrachtungen scheint es gegeben, die entsprechend dem Gehalt an sättigenden Kationen in der Wasserbindung bei tiefen Dampfdrucken auftretenden Veränderungen zum mindesten zum ganz überwiegenden Teil Änderungen der spezifischen Grenzflächeneigenschaften zuzuschreiben. (Es sei hervorgehoben, daß diese Schlüsse nur auf die durch Auswechselung der austauschbaren Ionen bewirkte Dispersitätsänderung sich beziehen. Bei Koagulation durch freie Basen und Säuren können die Verhältnisse sich wesentlich verschieben.)

Wenn die Art der adsorbierten Kationen von solcher Bedeutung für den Verlauf und die Stärke der Wasseradsorption ist, so liegt es nahe zu prüfen, ob die Erscheinungen auch für andere Adsorptive, z. B. die hier schon verwendete Kohlensäure entsprechend sind. Bei der Gasadsorption liegen die Dinge etwas anders, indem hier die Struktur der trockenen Substanz eine Rolle spielt. Vom Wasser wurde angenommen,

daß es sich in alle Zwischenräume zwischen den Tonprimärteilchen hineinzudrängen vermag, so daß es hier gleichgültig ist, ob der Ton von vornherein eine dichte oder lockere Beschaffenheit hat. Bei Gasen, in denen keine Quellung stattfindet, ist es wohl denkbar, daß die Molekeln gerade in die feinen Zwischenräume eines Na-Tons nicht einzudringen vermögen, dessen außerordentlich dichte Beschaffenheit besonders bei dem zu den unten beschriebenen Versuchen verwendeten Na-Ton hervortritt. Ein Ca-Ton hat bekanntlich eine lockere Beschaffenheit; man darf annehmen, daß er von verhältnismäßig weiten Hohlräumen gleichmäßig durchzogen ist, so daß seine Oberflächen Gas- und Wassermolekeln gleich gut zugänglich sind. Nur so ist die oben gefundene Übereinstimmung zwischen Wasser- und Gasadsorption bei den natürlichen Böden (die fast nur mit Ca und Mg gesättigt sind) und Tonen (die hauptsächlich adsorbiertes Ca enthalten) zu erklären. Denn es ist im höchsten Grade unwahrscheinlich, daß die Übereinstimmung dadurch zustande käme, daß die dem Wasser, bzw. der Kohlensäure zugänglichen Oberflächen bei jedem der untersuchten Stoffe zwar verschieden wären, daß aber ein gleiches Verhältnis zwischen beiden für alle Stoffe besteht. Wenn trotzdem das adsorbierte Benzolvolumen nach Neugebohrn[1]) und Besemer[2]) auch bei mit Ca und Mg gesättigten Böden stets hinter dem Wasservolumen zurückbleibt, so kann das einfach darauf zurückzuführen sein, daß infolge der Unquellbarkeit der Bodenkolloide in Benzol die Adsorptionsschicht dieser Flüssigkeit bei hohen Dampfdrucken sich nicht voll ausbilden kann.

Diese Betrachtungen seien vorangeschickt, da sie den Schlüssel zum Verständnis der in den jetzt zu beschreibenden Versuchen beobachteten Abweichungen geben.

Es wurden mit verschiedenen Kationen in der schon besprochenen Art gesättigte Proben des Tons von Gäbersdorf verwendet. Die zum Austausch verwendeten Kationen waren: Ba, Ca, Mg, H, Li, Na, K. Auch die Messungen der Kohlensäureadsorption wurden in genau derselben Weise durchgeführt. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 24—30 und Fig. 28 und 29 zusammengestellt. Wie die Betrachtung der Adsorptionsisothermen zeigt, bestehen auch hinsichtlich der Gasadsorption zwischen den mit verschiedenen Kationen gesättigten Tonen zum Teil bedeutende Unterschiede. Vergleicht man im einzelnen die Erdalkalitone und den H-Ton miteinander, so fällt sofort auf, daß hier die Gruppierung dieselbe wie bei der Wasseradsorption ist. Die Isothermen von Ca-, Mg-

[1]) A. Neugebohrn, Inaug.-Diss. Breslau (1927).
[2]) L. Besemer, Bot. Arch. **24**, 182 (1929).

und H-Ton liegen am höchsten und untereinander sehr nahe. Wesentlich tiefer liegt die Isotherme des Ba-Tons. Unter den Alkalitonen da-

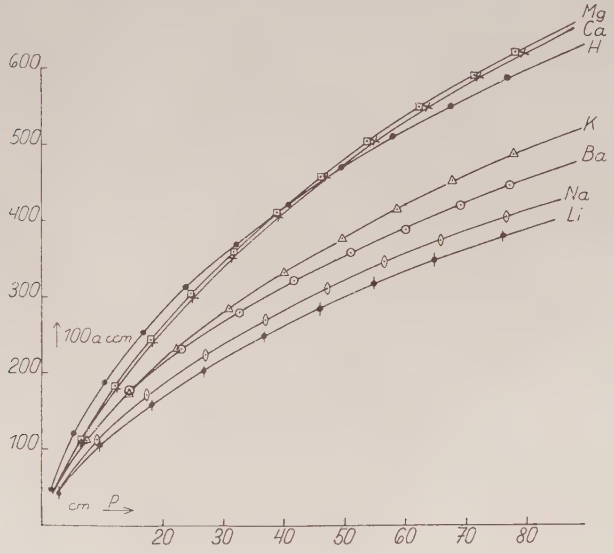

Fig. 28.
Adsorption von CO_2 an ausgetauschten Tonen von Gäbersdorf.

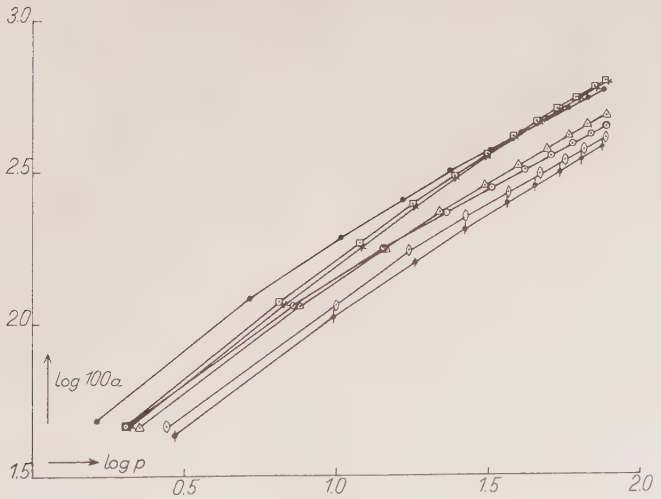

Fig. 29.
Adsorption von CO_2 an ausgetauschten Tonen von Gäbersdorf.

gegen hat sich die Reihe umgekehrt gegenüber derjenigen bei der Wasseradsorption. Die Kurve von Li-Ton liegt am tiefsten, höher diejenige des Na-Tons, während die Isotherme des K-Tons sich schon mehr denen

der Erdalkalitone nähert. Während man also annehmen darf, daß bei den Erdalkalitonen die Wirkung des Kationengehaltes auf die Gasadsorption entsprechend der auf die Wasseradsorption ist, muß man bei den Alkalitonen an neue Nebenerscheinungen denken, wie sie in den vorangegangenen Erörterungen betrachtet worden sind. So ist es bemerkenswert, daß die Kohlensäureadsorption beim K-Ton, dessen Kation von allen Alkalien (soweit sie hier betrachtet sind) am stärksten koagulierend, also strukturvergröbernd wirkt, derjenigen der Erdalkalitone am nächsten kommt. Beim Na- und Li-Ton wird entsprechend dem Aufteilungsvermögen dieser Ionen die Versperrung von adsorptionsfähigen Oberflächen im trockenen Zustande immer größer. Es können aber hier auch noch andere Umstände mitspielen. Vergleicht man noch die (1/n)-Werte der Erdalkalitone und des H-Tons untereinander (Tab. 48), so ist festzustellen, daß sie sich ihrer Größe nach in derselben Reihe gruppieren, wie die (1/n)-Werte für Wasser, nämlich $Ba < H < Mg < Ca$. Für die Alkalitone stimmen die Adsorptionsexponenten ziemlich untereinander überein. Beim Vergleich mit den Werten des Ca- und Mg-Tons zeigt sich, daß sie kleiner sind als diese, worin wieder eine Abweichung gegenüber den Beobachtungen bei der Wasseradsorption liegt.

Tabelle 48.

	$\frac{1}{n}$
Ton von Gäbersdorf Mg	0,710
„ „ „ Ca	0,708
„ „ „ Ba	0,596
„ „ „ H	0,636
„ „ „ K	0,662
„ „ „ Na	0,652
„ „ „ Li	0,655

Am Schluß dieses Abschnitts sei erwähnt, daß bei fast allen Wasseradsorptionsmessungen außer den Entwässerungskurven auch noch die Wiederwässerungskurven aufgenommen worden waren, um nachzuprüfen, ob sich hinsichtlich der Hysteresiserscheinungen gewisse Gesetzmäßigkeiten feststellen lassen, die irgendwelche Auswertung ermöglichen. Etwas Derartiges konnte jedoch nicht gefunden werden, so daß das hierbei gewonnene Zahlenmaterial nicht mit angeführt wurde.

V. Die Berechnung der Oberfläche von Böden, Tonen usw.

Nachdem so einige der wesentlichsten, jetzt einigermaßen zugänglichen Faktoren, welche die Wasseradsorption an Böden und Tonen beeinflussen, festgestellt worden sind, soll zum Schluß auf die Berechnung der absoluten Oberfläche dieser Stoffe erneut eingegangen werden. Maßgeblich für eine einheitliche Berechnung erscheint, daß der Verlauf der Wasseradsorption für verschiedene Böden bzw. Tone auch angenähert derselbe ist. Bei Böden hat man solche vom gleichen oder ähnlichen Typ (der Klassifikation nach Gedroiz) miteinander zu vergleichen, also nach den obigen Feststellungen Böden, deren Kolloidkomplex hauptsächlich mit Ca, Mg und H gesättigt ist. Das gleiche gilt von Tonen, bei denen jedoch die Beschaffenheit des anionischen Anteils des adsorbierenden Komplexes noch mehr ins Gewicht fällt (Tontypen). Zwischen Böden und Tonen besteht nur angenäherte Vergleichbarkeit.

Es muß zunächst noch einmal auf die Definition der Oberfläche überhaupt eingegangen werden. Bei grobdispersen Stoffen, beispielsweise einem Quarzsand mit glatten Körnern, ist dies sehr einfach und selbstverständlich. Die Oberfläche ist eben die z. T. mit bloßem Auge sichtbare Begrenzung der Körner gegen ein anderes Medium, z. B. Luft. In dieser Definition ist aber zugleich die Erfahrung berücksichtigt, daß die Molekeln der genannten Medien nicht in die Sandkörner eindringen können, daß also die sichtbare Oberfläche dicht ist. Zieht man aber den diskontinuierlichen Aufbau der Stoffe, mit anderen Worten ihren Charakter als Atom-, Molekel- oder Ionengitter in Betracht, und nimmt man diese Bausteine des Stoffes als Träger der Oberfläche an, so kommt man zu ganz anderen Vorstellungen über die Größe der Oberfläche. Diese Art der Oberfläche tritt bei der Entstehung von festen Lösungen in Erscheinung, die man schon seit langem als „Absorption" von der „Adsorption", bei der gemäß den üblichen Definitionen ein heterogenes System entsteht, trennt. Die beiden Erscheinungen lassen sich im allgemeinen auf Grund der sehr verschiedenen Geschwindigkeit ihres Verlaufs leicht trennen; in einer großen Zahl von Fällen bleibt die Absorption überhaupt ganz aus. Meist sind die Unterschiede in den Größenordnungen der Abstände zwischen Trägern der Adsorptions- und der Absorptionsoberflächen so bedeutend, daß die Trennung einfach und selbstverständlich ist.

Schwierig werden die Verhältnisse, wie stets, in den Grenz- und Übergangsgebieten. Den Übergang zwischen den Oberflächen mit Abständen von molekularer Größenordnung („Absorptionsoberflächen") zu den „Adsorptionsoberflächen" bilden die Zeolithe und teilweise auch die Permutite mit ihren im Vergleich zu vielen Xerogelen sehr feinen Hohlräumen. Das kommt dadurch zum Ausdruck, daß die kleinen Molekeln und Ionen ungehindert ins Innere von Zeolithkörnern eindringen können, während große, wie die von Farbstoffen, dies oft nicht mehr vermögen. Im Zusammenhang damit steht auch die Tatsache, daß es bis jetzt immer noch nicht entschieden ist, ob das System Zeolith-Wasser zu den einphasigen oder den zweiphasigen zu rechnen ist. Die gleiche Frage ist übrigens in neuerer Zeit auf dem Gebiet der Oxydhydrate auch wieder in den Vordergrund gerückt, als man die alten van Bemmelenschen Untersuchungen auf diesem Gebiete weiter fortsetzte (Hüttig, Simon, Fricke, Willstätter u. Kraut, Schwarz, W. Biltz u. a.).

Oft wird aber das Problem immer noch dadurch vereinfacht, daß die Sprünge zwischen den verschiedenen vorkommenden Größenordnungen der Zwischenräume bei einem Körper ziemlich unstetig sind. Ist dies dagegen nicht der Fall, wie bei Stoffen, die Zwischenräume der verschiedenen Ausmessungen in verhältnismäßig stetigem Übergang besitzen, so wird die Abgrenzung des Oberflächenbegriffes als Funktion der Struktur des Stoffes nach kleinen Werten der Zwischenraumausmaße zu unbestimmt und daher einigermaßen willkürlich. Der Begriff der Größe der Oberfläche wird von dem Zweck, zu dem man sie ermittelt, mit bestimmt. Körper dieser Art kennt man u. a. in Gestalt der festen Schäume (Freundlich), zu denen die Kohle zu rechnen ist. Und von dieser ist auch die Erscheinung des „Ultraporositätsfalls" d. h. des infolge außergewöhnlicher Engporigkeit eintretenden Versagens mancher aktiver Kohlen gegenüber großmolekularen Adsorptiven, nach Herbst[1]) allgemein bekannt. (Hierzu auch H. Briggs[2]).

Für die hier vorliegenden Stoffe, Böden und Tone, scheint eine Abgrenzung der Oberfläche nicht so schwierig zu sein, nachdem die bisherigen Feststellungen darauf hindeuten, daß die Oberflächen, an denen die Adsorption stattfindet, zum weitaus überwiegenden Teile nicht durch Zwischenräume getrennt sind, die in dem oben besprochenen Übergangsgebiet liegen; jedenfalls dann, wenn die Stoffe in einem Zustande vorliegen, den sie auch in der Natur für gewöhnlich besitzen, also freies und adsorbiertes Wasser enthalten. Die wichtigste Funktion der Bodenoberfläche ist ja die Adsorption aus wässerigen Lösungen. Die hierbei wirksamen Oberflächen werden aber manchmal erst durch die Einwirkung von Wasser selbst unter Quellung freigelegt. Im trockenen Zustand des Bodens können sie auch latent vorhanden sein und bleiben, wenn der Boden mit einem Gas oder einer Flüssigkeit in Berührung kommt, in der er nicht oder nur teilweise quillt (z. B. Benzol u. ä.). Deshalb ist auch für die Oberflächenermittlung von Böden und verwandten Stoffen der Wasseradsorption das meiste Gewicht beizumessen.

Bei den Böden vom hier fast ausschließlich untersuchten Typus scheint allerdings auch die Quellung für die Oberflächenfreilegung nicht notwendig zu sein, wie aus der im ersten experimentellen Teil festgestellten Übereinstimmung der relativen Adsorptionsvermögen für Wasser und Kohlensäure hervorgeht. Nach den Beobachtungen an den Alkalitonen im letzten Abschnitt von Teil IV über Kohlensäureadsorption kann sie aber offenbar unter Umständen doch eine bedeutende Rolle spielen.

Immerhin ist aber bei dem verwickelten, äußerst polydispersen Aufbau des Bodens die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß eine gewisse, wenn auch geringe Menge von Stoffen vorliegt, deren Oberfläche durch „Ultraporosität" und noch feinere Gliederung zustande kommt. Schon

[1]) H. Herbst, Koll.-Ztschr. **38**, 314 (1926).
[2]) H. Briggs, Proc. Roy. Soc. London A **100**, 88 (1922).

in der ersten Arbeit wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die geringen Abweichungen, welche für die (1/n)-Werte von Böden von gleichem oder ähnlichem Typus beobachtet wurden, zum Teil vielleicht auf derartige zeolithartige Stoffe zurückzuführen sind. Auch Stoffe, in denen die Wassermolekeln im Gitter „vagabundieren" [G. F. Hüttig[1])], können im Boden vorliegen, besonders in Gestalt freier Hydroxyde. In ihnen wäre das Wasser in „fester Lösung" vorhanden und entspräche dem „osmotisch gebundenen Wasser", das schon Ostwald[2]) bei seiner Klassifikation der Wasserbindung im Torf anführt. Die gesamte nichtkapillare Wasserbindung bei den kolloiddispersen oxydischen Stoffen durch das Vorhandensein solchen vagabundierenden (osmotischen) Wassers erklären zu wollen, scheint aber nicht gut denkbar. So lehnt unter anderem auch H. Freundlich die Erklärung von Katz[3]) ab, wonach die Quellung in Auflösung des Wassers in der quellenden Substanz besteht. Würde man die genannte Anschauung allgemein anerkennen, so würde z. B. die Wasseradsorption zu einer reinen Volumenfunktion des Adsorbens werden und der für die Kolloide bisher als so wesentlich angesehene Begriff der Oberfläche würde sich erübrigen.

Wie in diesem Gebiet hoher Dispersitätsgrade die Arten der Wasserbindung ineinander übergehen (und im Zusammenhang damit auch die Oberflächenbegrenzung unbestimmt wird), zeigen auch die Untersuchungen T. Hagiwaras[4]), die dieser im Anschluß an theoretische Ableitungen P. v. Weimarns[5]) anstellte. Bei genügender Zerkleinerung eines Hydrats ging das chemisch gebundene Wasser zum Teil in osmotisch oder adsorptiv gebundenes über.

Als zweiter Faktor bei der Oberflächendefinition wäre die Teilchengröße selbst in Betracht zu ziehen. Für das Zustandekommen von Adsorption scheint es nach Freundlich wichtig zu sein, daß das Adsorbens einen Dispersitätsgrad besitzt, der klein ist im Vergleich zu dem des Adsorptivs [H. Freundlich[6])]. Speziell für Wasser läßt er aber diese Beschränkung fallen, ebenso wie Wo. Ostwald gerade die hydratisierten Ionen zu den „Adsorptionsverbindungen" rechnen möchte. Diese Art der Wasseradsorption kann in Böden mit größeren Gehalten an löslichen Salzen bei höheren Dampfdrucken eine Rolle spielen. Da aber diese Solvatation sich lediglich auf Adsorption von Wasser (oder von verwandten

[1]) G. F. Hüttig, Fortschr. d. Chem., Phys. u. physik. Chem. **18**, Heft 1 (1924).
[2]) Wo. Ostwald, Koll.-Ztschr. **29**, 316 (1921).
[3]) Katz, Koll.-Beih. **9**, 1 (1917).
[4]) T. Hagiwara, Koll.-Ztschr. **32**, 154 (1923).
[5]) P. P. v. Weimarn, Koll.-Ztschr. **4**, 198 (1909).
[6]) H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1923), 319f. u. 1192, 923f.

Molekeln) beschränkt, während aus der Adsorption die Oberfläche mit allgemeinem Adsorptionsvermögen ermittelt werden soll, so muß sie hierfür ausgeschlossen werden. Die freien Elektrolyte sind also, wenn sie in merklicher Menge im Boden vorhanden sind, vor der Bestimmung der Wasseraufnahme fortzudialysieren. Die Kationen allerdings, die den kationischen Anteil des adsorbierenden Komplexes ausmachen und einen starken Einfluß auf die Wasserbindung ausüben, lassen sich nicht entfernen. Ihr Anteil an der Wasserbindung muß demnach zu der Oberflächenadsorption gestellt und dementsprechend in Rechnung gezogen werden.

Zur Berechnung der Größe der Oberfläche dient, wie erwähnt, der Wassergehalt des Bodens bzw. Tons bei 6,7 mm Wasserdampfdruck und 20°. Es mußte weiter eine Annahme über die Dicke der adsorbierten Schicht bei geschlossener Oberflächenbedeckung getroffen werden. So konnte schon in der vorangehenden Arbeit gezeigt werden, daß unter Benutzung einer mittleren Schichtdecke von 10 Molekellagen die aus der Wasseradsorption berechneten Oberflächenwerte für Böden und Tone stets im Gebiet der Möglichkeit liegen (Tabelle 49). Mit geringeren Schichtdicken, z. B. einmolekularer, kommt man nicht aus, da sich dann für die hochdispersen Tone und die feinsten Bodenfraktionen Oberflächenwerte ergeben, welche die der Kolloide übersteigen. Auch Thomas[1]) wies schon darauf hin, daß man selbst bei wesentlich niedrigeren Dampfdrucken, als es der hier verwendete ist, mit der Annahme einer einmolekularen Adsorptionsschicht bei Böden und Tonen nicht auskommt. Adsorptionsschichten von mehreren Molekellagen Dicke sind im vorliegenden Falle aber wohl möglich, da die Temperatur, bei der sich die Adsorption des Wassers vollzieht, sehr weit unterhalb der kritischen Temperatur desselben liegt. Für diese Verhältnisse wird auch von Langmuir[2]), der sonst nur eine einmolekulare Schicht annimmt, die Möglichkeit einer größeren Schichtdicke zugelassen. Es werden also im vorliegenden Fall die Vorstellungen zutreffender sein, die der Potentialtheorie von M. Polanyi zugrunde liegen. Dies um so mehr, als die genannte Theorie, wie Goldmann und Polanyi[3]) besonders hervorheben, im Gegensatz zu der Langmuirs, die gegenseitige Beeinflussung der adsorbierten Molekeln in der Benetzungsschicht berücksichtigt. Denn es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, daß das adsorbierte Wasser in einem dem flüssigen ähnlichen, jedenfalls nicht in gasförmigem

[1]) M. D. Thomas, Soil Science **11**, 409 (1921).
[2]) H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1923), 220.
[3]) F. Goldmann u. M. Polanyi, Ztschr. f. physik. Chem. **132**, 321 (1928).

Zustand vorliegt, nachdem Goldmann und Polanyi dies für zum Teil wesentlich niedriger siedende Flüssigkeiten (C_2H_5Cl, CS_2, C_5H_{12}) bei ungefähr derselben Temperatur an Kohle zeigen konnten. Allerdings versuchen die Verfasser in der genannten Arbeit auch, ihre Potentialtheorie mit der Annahme der einmolekularen Adsorptionsschicht Langmuirs auch für diese Dämpfe zu vereinigen, indem sie an Stelle der das Adsorbens umhüllenden Potentialflächen jetzt Potentiallinien in der Oberfläche selbst setzen, die sich entsprechend dem Potentialgefälle um Punkte oder Stellen höchsten Potentials in der Oberfläche ordnen. Es wird aber zugleich hervorgehoben, daß diese Vorstellung noch nicht verallgemeinert werden soll. Anderseits ist bemerkenswert, daß die in der gleichen Arbeit mitgeteilten Feststellungen über das Volumen der sogenannten „Benetzungsmenge" sämtlich zugunsten einer Mehrschichtigkeit der adsorbierten Hülle bei hohen Dampfdrucken sprechen. Es läßt sich ebenso gut annehmen, daß die Flüssigkeitsinseln bei tiefen Dampfdrucken tropfenförmig über den Stellen höchsten Potentials liegen und mehrschichtig sind.

Weiter ist noch zu bemerken, daß der Verlauf der Adsorptionsisothermen für die genannten Dämpfe an Kohle bei Goldmann und Polanyi sich wesentlich von dem hier stets für Wasser beobachteten unterscheidet. Dort gleichen die Kurven bis an den Sättigungsdruck heran, den für Gase kennzeichnenden; ein steiler Anstieg, der einer Taubildung entspricht, findet erst beim Sättigungsdruck selbst statt, während der bei den hier bestimmten Kurven so kennzeichnende Wendepunkt und der allmähliche Übergang in den Steigungswinkel 90^0 fehlt. Es ist nicht sehr wahrscheinlich, daß dies auf Benetzungsbehinderung zurückzuführen ist, für welchen Fall nach Freundlich ein derartiger Verlauf zu erwarten ist, weil die Kohle als hydrophobe Substanz wohl durch die organischen Flüssigkeiten gut benetzt wird. Anderseits haben die Kurven auffallende Ähnlichkeit mit den Isothermen der Wasseraufnahme bei den Zeolithen. Danach hätte man wieder auf eine extreme Engporigkeit zu schließen, die einer Ausbildung von Adsorptionsschichten größerer Dicke entgegenwirkt. Es ist aber überhaupt auch denkbar, daß der Adsorptionsvorgang der organischen Dämpfe an Kohlen anders ist als der des Wassers an den Dispersoiden des Bodens und Tons, da diese Adsorbentien ganz verschiedene Gruppen hinsichtlich ihrer Eigenschaften bilden. Übrigens werden auch die einzelnen Kohlearten unter sich noch erhebliche Unterschiede aufweisen können. So zeigt bei G. C. Schmidt und Hinteler[1]) die Adsorptionsisotherme von Wasser und Kohle ganz

[1]) G. C. Schmidt u. B. Hinteler, Ztschr. f. physik. Chem. **91**, 103 (1916).

den Verlauf, wie ihn Goldmann und Polanyi für organische Flüssigkeiten beobachteten. Dagegen hat eine von M. Hällström[1]) aufgenommene Adsorptionsisotherme für Wasser an Kohle wieder einen Verlauf, der vollständig dem für Böden und Tone gefundenen entspricht. Bei der Verschiedenartigkeit, die gerade Kohle als Adsorbens zeigt, ist es demnach schwierig, letztere zu Vergleichen heranzuziehen. (So sehen bei B. Gustaver die Adsorptionskurven an Kohle wieder ganz anders aus.[2])

Gegen die Annahme einer einmolekularen Adsorptionsschicht spricht sich auch W. B. Hardy[3]) aus. Danach vermag die Attraktionskraft an der Oberfläche eines Adsorbens, obwohl sie nur eine Reichweite von der Größenordnung 10^{-8} cm besitzt, auf viel weitere Entfernung zu wirken, indem die zunächst adsorbierten Molekeln des Adsorptivs ausgerichtet oder influenziert werden (je nachdem ob sie nach unseren jetzigen Vorstellungen Dipole oder Quadrupole vorstellen), und dann ihrerseits wieder eine Attraktion auf weitere Molekeln des Adsorptivs ausüben usw. Solche Wirkung wäre besonders bei den Wassermolekeln zu erwarten. Andere Arbeiten, in denen ebenfalls das Vorhandensein dicker Adsorptionsschichten festgestellt wurde, sind unter anderem von A. Smits[4]), P. G. Nutting[5]), H. R. Kruyt und C. Robinson[6]), Wo. Ostwald und Mitarbeiter; überhaupt die Beobachtungen über Lyosphärenbildung.

Bei der Berechnung des Umrechnungsfaktors der adsorbierten Wassermenge im Wendepunkt der Isotherme auf die Oberfläche wurde die Kompression der Flüssigkeit in der Adsorptionsschicht, die nach Harkins und Ewing für Wasser an Kohle 25 Proz. betragen kann (bei einem Adhäsionsdruck von etwa 20 000 Atm.[7]), auch A. M. Williams[8]), nicht berücksichtigt. Daher sind die unter der Voraussetzung einer 10-molekularen Schicht errechneten Werte Maximalwerte (Tabelle 49). Sie mögen jetzt mit denen, die andere Verfasser auf anderen Wegen fanden, verglichen werden. Für Böden und Tone sind die Angaben äußerst spärlich. Sie beruhen stets auf der Auswertung von Teilchengrößenbestimmungen, sind aber deshalb gleichzeitig wertvoll, weil die so ermittelten Oberflächen aus den eingangs angeführten Gründen Mini-

[1]) M. af Hällström, Diss. (Helsingfors 1920), zit. bei B. Gustaver (siehe Fußnote 2).

[2]) B. Gustaver, Koll.-Beih. **15**, 185 (1922).

[3]) W. B. Hardy, Koll.-Ztschr. **46**, 268 (1928)

[4]) A. Smits, Journ. Chem. Soc. **130**, 2952 (1928).

[5]) P. G. Nutting, Journ. Wash. Acad. Science **17**, 185 (1927).

[6]) H. R. Kruyt u. C. Robinson, Proc. Kon. Akad. Amsterdam **29**, 1244 (1926); beides zit. bei H. R. Kruyt u. Tendeloo, Koll.-Beih. **29**, 413 (1929).

[7]) Harkins u. Ewing, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1787 (1921).

[8]) A. M. Williams, Proc. Roy. Soc. London A **98**, 223 (1920).

malwerte sind. Nach Berechnungen von M. D. Thomas[1]) sind die Oberflächen einiger Böden folgende: Lehmboden: 8,052 qm/g; Tonboden: 9,261 qm/g; eine Tonfraktion (< 0,02 mm): 15,770 qm/g. Diese Werte zeigen der Größenordnung nach völlige Übereinstimmung mit den in der Tabelle gegebenen Werten.

Tabelle 49.

I. Oberfläche von 1 g Boden, berechnet aus der H_2O-Adsorption unter Annahme einer 10-molekularen Schicht (qm):
II. Spez. Oberfläche (qcm), berechnet mittels der Werte unter I.

Boden	I	II
Rostersdorf	17,08	$4{,}53 \cdot 10^5$
Wegnersau	9,43	$2{,}50 \cdot 10^5$
Wersingave	6,39	$1{,}69 \cdot 10^5$
Deppoldshausen	10,29	$2{,}72 \cdot 10^5$
Boguslawitz	5,41	$1{,}43 \cdot 10^5$
Mittelkirchen	7,64	$2{,}02 \cdot 10^5$
Wisch	13,53	$3{,}59 \cdot 10^5$
Hohenfelde	14,20	$3{,}76 \cdot 10^5$
Borstel	16,59	$4{,}40 \cdot 10^5$
„Kandiserde“	13,37	$3{,}54 \cdot 10^5$

Die Oberfläche von Teilchen von kolloidem Bodenmaterial berechneten Anderson und Mattson[2]) aus den nach Siedentopf-Zsigmondy mit Hilfe ultramikroskopischer Teilchenzahlbestimmungen ermittelten mittleren Teilchendurchmessern. Sie erhielten für 7 Proben Werte zwischen 15,7 und 24,2 qm/g, bei mittleren Teilchengrößen zwischen 91 und 141 $\mu\mu$. Diese Werte sind, wie die Verfasser selbst hervorheben, zu klein, da bei der ultramikroskopischen Teilchenauszählung viele Teilchen der Beobachtung entgehen; außerdem sind zweifellos eine größere Menge der Teilchen Sekundärteilchen. Danach dürfte die Oberfläche von 1 g der Kolloide wesentlich größer sein, als die angegebenen Werte. Für einige Tone hat schließlich S. Odén[3]) aus der Korngrößenverteilungskurve, wie sie sein kontinuierlicher Schlämmapparat liefert, die Oberflächen berechnet. Er erhielt für zwei Tone 1,67 qm/g und 5,05 qm/g. Auch das sind Werte, die in der Größenordnung mit den hier aus der Adsorption berechneten ganz übereinstimmen.

[1]) M. D. Thomas, Soil Science **11**, 409 (1921).
[2]) M. S. Anderson u. S. Mattson, U. S. Bureau of Soils Bul. 1452 (1926).
[3]) S. Odén, Trans. Faraday Soc. **17** (1921).

Die spezifischen Oberflächen von 1 ccm Boden befinden sich sämtlich in der nach der gröberen Seite der kolloiden Größenordnung ($5 \cdot 10^4$ bis $5 \cdot 10^6$ qcm/ccm) gelegenen Richtung, wie es zu erwarten ist, da in ihm stets mehr oder minder erhebliche Mengen grobdisperser, nichtkolloider Stoffe enthalten sind. Demzufolge ist kaum anzunehmen, daß die aus der Wasseradsorption berechneten Oberflächenwerte etwa zu niedrig sind. Nehmen wir etwa an, daß der Boden von Wegnersau rund 10 Proz. kolloiddisperse Substanz enthält, was nach den neueren amerikanischen Forschungen sowie den Ermittlungen des Breslauer Agrikulturchemischen Instituts[1]) durchaus ein möglicher Wert ist, so ergibt sich für die spezifische Oberfläche dieser Kolloidsubstanz, wenn wir die Oberfläche der restlichen 90 Proz. des Bodens ganz vernachlässigen, $2{,}50 \cdot 10^6$ qcm/ccm, also ein Wert, der durchaus im Gebiet der normalen Kolloide liegt.

Nach allen hier angeführten Vergleichen scheint es demnach berechtigt, den aus der 10-molekularen Schicht im Wendepunkt der Adsorptionsisotherme berechneten Faktor 5,83 für die Oberflächenermittlung beizubehalten.

Wie aus dem bisher Gesagten und den zahlreichen Arbeiten über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Boden und verwandten Stoffen hervorgeht, muß der Verlauf der Adsorption an diesen sehr verwickelt und von mannigfachen Faktoren beeinflußt sein. Es wird daher vorläufig kaum möglich sein, ihm eine exakte Formulierung zu geben, wie sie sogar bei viel einfacheren Adsorbentien schon auf Schwierigkeiten stößt. Deshalb müssen Betrachtungen hierzu stets noch einen allgemeineren Charakter besitzen. Nach allen Feststellungen treten gerade für die hier untersuchten Stoffe die besonderen Eigenschaften der Oberfläche besonders in den Vordergrund, und eine Theorie muß diesem Umstande unbedingt ganz besonders Rechnung tragen, während dieser für verhältnismäßig einheitlichere Adsorbentien mit besserem Recht in erster Annäherung vernachlässigt werden kann. Je verwickelter und vielgestaltiger ein Adsorbens aufgebaut ist, desto mehr müssen die Beziehungen zwischen Adsorptionsverlauf und Zusammensetzung berücksichtigt werden. Auch das Wort „Boden" ist nur ein Sammelbegriff, der, wie schon die Einteilung in Typen und weitere Untereinheiten zeigt, physikalisch und chemisch verschiedenartigste Stoffzusammenstellungen umfaßt. Dementsprechend verlangt im Grunde genommen jeder Vertreter dieser so vielgestaltigen Stoffgruppe bei Ableitung von Adsorp-

[1]) E. Ungerer, Ztschr. f. Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkunde **19**, 111 (1931).

tionsformeln eine besondere Behandlung. Man wird indessen auch hier zufrieden sein können, wenn es vorläufig gelingt, das Gemeinsame, sowie das Unterscheidende verschiedener Gruppen herauszufinden, wobei noch nicht gesagt ist, ob dies zunächst innerhalb eines Bodentyps zwischen den einzelnen Untereinheiten oder zwischen den ersten Einteilungseinheiten, den Typen selbst, besser möglich sein wird. Hierzu muß, wie schon hervorgehoben, noch ein so umfangreiches Material gesammelt werden, wie es selbst bei so eingehend untersuchten Stoffen, wie Kohle, nicht vorliegt; gegenwärtig stehen wir erst in den Anfängen solcher systematischen Forschung. Wahrscheinlich wird man zunächst auch die Eigenschaften der einfachen, den anorganischen Anteil des Bodens aufbauenden Oxyde noch näher kennen müssen. Denn eigentlich ist die Untersuchung der Hydroxyde und ihrer Alterungs- und Abbauprodukte ein Gebiet, dem die Forschung erst in allerneuester Zeit sich wieder zugewandt hat. Weit schwieriger dürfte ein derartiges Verfahren bei dem organischen Bodenanteil sein, über den die Kenntnisse noch außerordentlich ungenügend sind. Es darf aber, wenn man in dieser Weise vorgeht, nie vergessen werden, daß man den Boden nicht als einfaches Gemisch dieser Stoffe ansehen darf, in dem jeder Bestandteil seine Eigenschaften frei zur Geltung bringen kann, vielmehr treten neue Verwicklungen hinzu, die in der hohen Dispersität vieler der vermischten Bestandteile begründet sind (Bildung von Kolloidverbindungen [Zsigmondy] u. ä.).

Am saubersten lassen sich die Besonderheiten und die örtlichen Verschiedenheiten der adsorbierenden Oberfläche herausschälen, wenn diejenigen des Adsorptivs möglichst in den Hintergrund treten. Man muß also die Adsorption eines idealen Gases bei nicht zu hohen Drucken und nicht zu tiefer Temperatur betrachten. Damit kommt man zu Ansätzen, wie denen von Eucken, Langmuir oder Hückel. Von diesen Forschern macht aber der erstgenannte bei Ableitung seiner Gleichung

$$a = a_0 \, p \, e^{C \cdot T}$$

(a = adsorbierte Menge je Flächeneinheit, a_0 und C = Konstanten, p = Gleichgewichtsdruck, T = absol. Temperatur) keine Annahmen über örtliche Verschiedenheiten der Oberfläche, was bei der Eigenheit der Adsorbentien, die er betrachtete, durchaus zulässig war. Außerdem ist die Gleichung nur, wie man sieht, für das Gebiet, in dem die Henrysche Beziehung gilt, abgeleitet.

E. Hückel[1]) zerlegt (nach Langmuir) die Oberfläche in Gruppen von Adsorptionsstellen gleicher Adsorptionsenergie φ_i^* und gleichen

[1]) E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation (Leipzig 1928), 155 ff.

Adsorptionsvolumens v_i^* (das Zeichen * bedeutet, daß die Angaben sich auf Molekeln beziehen, ohne dasselbe beziehen sie sich auf Mole). Es werden dann folgende Voraussetzungen gemacht: 1. Die Reichweite der Molekularkräfte ist 10^{-8} cm; 2. die gegenseitigen Kräfte zwischen den an der Oberfläche befindlichen Molekeln dürfen vernachlässigt werden; 3. auf ein v_i kommt immer nur eine adsorbierte Molekel. — Er leitet, gleichfalls mit Hilfe des Maxwell-Boltzmannschen Prinzips, folgende allgemeine Beziehung ab:

$$a = c \sum_{i=1}^{s} \frac{z_i \cdot v_i \cdot e^{\frac{\varphi_i}{RT}}}{1 + c \cdot v_i \cdot e^{\frac{\varphi_i}{RT}}} \tag{1}$$

wobei c die Gaskonzentration im freien Raum, s die Gesamtzahl der Gruppen von Adsorptionsstellen und z_i die Anzahl von Adsorptionsstellen ein und derselben Art je Oberflächeneinheit ist. Die Gleichung entspricht der allgemeineren Langmuirschen Gleichung[1]):

$$\begin{aligned} a &= \frac{N_0}{N} \gamma \left(\frac{\vartheta_1 \sigma_1}{1 + \sigma_1 \gamma} + \frac{\vartheta_2 \sigma_2}{1 + \sigma_2 \gamma} + \cdots \right) \\ &= p \left(\frac{a_1 b_1}{1 + b_1 p} + \frac{a_2 b_2}{1 + b_2 p} + \cdots \right) \end{aligned} \tag{2}$$

in der γ die Menge des Adsorptivs ist, die je Zeiteinheit auf die Oberflächeneinheit auftrifft; ϑ_1, ϑ_2 usw. ist der relative Anteil der Stellen, an denen die Molekeln des Adsorptivs die „relative Lebensdauer" σ_1, σ_2 usw. besitzen; N_0 bei Langmuir entspricht der Gesamtzahl der Adsorptionsstellen je Flächeneinheit, a und b sind Konstanten; N = Loschmidtsche Zahl. Diese Formeln würden ihrer Ableitung nach für den kristallinen Bodenteil anwendbar sein. Unter besonders einfachen Umständen können die Gleichungen die Formen

$$a = \frac{c \cdot z \cdot \gamma \cdot e^{\frac{\varphi}{RT}}}{1 + c \cdot v \cdot e^{\frac{\varphi}{RT}}} \tag{3}$$

bzw.

$$a = \frac{N_0}{N} \cdot \frac{\gamma \cdot \sigma_1}{1 + \sigma_1 \gamma} = \frac{abp}{1 + bp} \tag{4}$$

annehmen, nämlich für Stoffe, die nur eine Art von Adsorptionsstellen besitzen. Solche, z. B. Glimmerplättchen, hatte Langmuir zur Nachprüfung der einfachsten Form seiner Gleichung verwendet. Das genannte Mineral ist zwar monoklin; aber seine bekannte außerordentlich deut-

[1]) Vgl. auch O. Blüh u. N. Stark, Die Adsorption (Braunschweig 1929), 33 ff.

liche Spaltbarkeit ermöglicht es, die Adsorptionsmessung auf eine Kristallfläche zu beschränken, gegen welche die anderen Pinakoid- und Prismenflächen praktisch gar nicht ins Gewicht fallen. Nach Langmuirs Angaben dienten sehr dünne Spaltplättchen des Minerals als Adsorbens. Die Gültigkeit seiner Gleichung in der Form (4) beweist auch tatsächlich die Richtigkeit dieser Voraussetzung. Anderseits wird man bei allen kristallinen Stoffen, die mehrere ungleichwertige Kristallflächen in beträchtlicher Ausbildung enthalten, wohl stets auf die Form (2) zurückgreifen müssen, nachdem z. B. die Untersuchungen von Reinders und Marc[1]) gezeigt haben, daß sich ungleichwertige Kristallflächen bezüglich der Adsorption sehr verschiedenartig verhalten können. Gerade die Gruppe der Silikate, die an dem Aufbau der hier betrachteten Stoffe überwiegend beteiligt ist, zeichnet sich durchweg durch die niedrige Symmetrie ihres Kristallbaus aus (sie ist so gut wie ausschließlich monoklin und triklin), wodurch die Ausbildung ungleichwertiger Flächen ganz besonders in den Vordergrund treten kann. Für viele dem Boden verwandte Stoffe, wie Tone vom Kaolinit- oder Halloysit-Typus (le Chatelier) dürfte also die Gleichung in Form (2) mit mehr oder minder großer Zahl an Summanden anwendbar sein; letztere wird allerdingr für praktische Zwecke noch von der Temperatur, bei der die Untersuchung durchgeführt wird, und dem Druck abhängig sein (Hückel S. 163). Dagegen bei Böden und Tonen vom Allophanit-Typus, die reich an amorphen Stoffen sind, wird für den Anteil der letzteren an der Oberfläche noch das noch unbestimmtere Glied

$$a_1 = \frac{N_0}{N} \gamma \int_0^1 \frac{\sigma_1 \cdot do}{1 + \sigma_1 \gamma} \qquad (5)$$

auftreten, in dem der Langmuirsche Wert σ_1 als Funktion der örtlichen Lage der zugehörigen Adsorptionsstelle in der Oberfläche auftritt. Diese Funktion aber zu ermitteln, ist bei der verwickelten Beschaffenheit und Veränderlichkeit der in Betracht kommenden Stoffe und bei unseren jetzigen Kenntnissen über dieselben ganz unmöglich. Hier ist also auch die genaue Kenntnis der Oberflächengröße noch nicht ausreichend, um Schlüsse auf den Verlauf der Adsorption ziehen zu können.

Es fragt sich nun weiter, wieweit die oben gemachte Annahme, daß die Molekeln des Adsorptivs in der Nähe der Oberfläche nur verdrängend aufeinander wirken, aber keine Kräfte aufeinander ausüben, Gültigkeit hat. Die Frage steht im engen Zusammenhang mit derjenigen nach der Dicke der adsorbierten Schicht. Setzen wir die aus der Wasseradsorption

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1923), 464.

berechnete Oberfläche als richtig voraus, was nach den eben gegebenen Vergleichen der auf verschiedener Grundlage durchgeführten Berechnungen gute Berechtigung hat, so können wir aus der Kohlensäureadsorption an gleichen Stoffen auf die Belegung der Oberfläche mit diesen Molekeln schließen. Die Berechnung ist im folgenden für den Boden von Rostersdorf durchgeführt.

Bei $p = 78{,}27$ cm Hg adsorbieren 100 g Boden von Rostersdorf 449,92 ccm CO_2 (im Normalzustand), 1 g Boden adsorbiert $a = 4{,}5$ ccm CO_2. Der Durchmesser einer CO_2-Molekel beträgt (aus der Dichte im flüssigen Zustande berechnet):

$$5{,}1 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Nimmt man die Molekeln würfelförmig an, so entspricht 1 ccm adsorbierte Kohlensäure, in einmolekularer, geschlossener Schicht ausgebreitet, der Fläche

$$\frac{(5{,}1 \cdot 10^{-8})^2}{10^4} \cdot \frac{6{,}06 \cdot 10^{23}}{22{,}41 \cdot 10^3} \text{ qm}$$

$a = 4{,}5$ ccm CO_2 entsprechen dann:

$$4{,}5 \cdot \frac{(5{,}1 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23}}{10^4 \cdot 22{,}41 \cdot 10^3} \text{ qm}$$
$$= 31{,}65 \text{ qm/g.}$$

Die aus der Wasseradsorption berechnete Oberfläche betrug:

$$17{,}08 \text{ qm/g.}$$

Der aus der Kohlensäure-Adsorption unter den genannten Voraussetzungen berechnete Oberflächenwert ist um 85 Proz. größer, als der aus der Wasseraufnahme gefundene.

Wie man sieht, kommt man auch für Kohlensäure nicht mit einer einmolekularen Adsorptionsschicht aus (in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Evans und George.[1]) Das Ergebnis kann nicht auf die Annahme einer zu geringen Oberflächengröße zurückzuführen sein, da diese, wie schon gesagt, eher den Charakter eines Maximalwertes hat. Damit ist aber auch für dieses Druckgebiet die für alle oben gegebenen Formeln grundlegende Annahme des Mangels gegenseitiger Kräfte zwischen den adsorbierten Molekeln hinfällig. Wir sind hier schon in einem Gebiet, in dem man formal mit der Betrachtungsweise Polanyis (in ihrer ursprünglichen Form) besser auskommt[2]), allerdings in einer

[1]) M. H. Evans u. H. J. George, Proc. Roy. Soc. A **103**, 190 (1923).

[2]) Nur formal darum, weil ja in der Polanyischen Betrachtungsweise die Reichweite der molekularen Anziehungskräfte als groß im Vergleich zur molekularen Größenordnung angenommen ist, was kaum zutrifft. Zu demselben Endergebnis kommt man auch, wenn man diese Voraussetzung aufgibt, mit einem Bilde, wie es Hückel (S. 215f.) gibt. Aber die rechnerische Erfassung der Erscheinung ist dann, wie auch dort angegeben, äußerst schwierig.

Form, welche auf Verschiedenheiten des Adsorptionspotentials je nach der örtlichen Lage der Adsorptionsstellen in der Oberfläche Rücksicht nimmt. Mit anderen Worten, es muß die Polanyische „charakteristische Funktion"

$$\varepsilon_i = f(\Phi_i)$$

örtlich variieren, wobei wieder der verwickelte Aufbau der betrachteten Adsorbentien vorläufig noch einer deutlichen Erfassung bedeutende Hindernisse in den Weg stellt. (In der Formel ist ε_i das Adsorptionspotential, das dem Adsorptionsvolumen Φ_i entspricht.)

Die von Goldmann und Polanyi angestrebte Annäherung an die Langmuirsche Theorie scheint, wie schon oben gesagt, nicht der richtige Weg einer einheitlichen Behandlung der Adsorptionsvorgänge. Die ursprüngliche Polanyische Anschauung muß noch mehr Anwendung finden bei der Betrachtung der Wasseradsorption, für die, wie aus dem umfangreichen Beobachtungsmaterial hervorgeht, die Mehrschichtigkeit der Adsorptionsschicht schon bei sehr niedrigen Dampfdrucken erreicht wird. Obwohl die mehr physikalische Richtung der Betrachtung der Adsorption jetzt immer mehr nach der Vorstellung einer allgemein höchstens einmolekularen Adsorption zustrebt, so darf doch nicht außer acht gelassen werden, daß die mehr kolloidchemische Richtung immer wieder zu Schlüssen kommt, die eine Mehrschichtigkeit der Adsorptionsschicht, zum mindesten für Adsorptive außerhalb des idealen Gaszustandes wahrscheinlicher macht (Hardy, Wo. Ostwald). Aus diesem Grunde ist weiterhin auch die Freundlichsche Annahme einer zunehmenden Schichtverdickung bei der Adsorption von Wasser an einer ungegliederten Oberfläche übernommen worden, obwohl die physikalische Erfassung des Vorgangs noch mit sehr erheblichen Schwierigkeiten verbunden sein dürfte. Wie schon gesagt gibt sie eine sehr brauchbare Vorstellung über den stetigen Übergang von Adsorptionsschicht (Grenzfläche Fest-flüssig-gasförmig) zu Lyosphäre (Grenzfläche Fest-flüssig).

Zusammenfassung.

I. Im ersten Hauptteil des experimentellen Teiles der Arbeit wurde die Adsorption von CO_2 an verschiedenen Böden und Tonen untersucht. Es ergab sich:

1. Die Adsorptionsisothermen von nahe verwandten Böden des gleichen Typus sind affine Kurven, was in der Übereinstimmung des Adsorptionsexponenten 1/n in der Exponentialformel $a = \alpha p^{1/n}$ zum Ausdruck kommt. Auch unter den Tonen besitzen mehrere nahe beieinander liegende (1/n)-Werte. Die Stoffe sind dann hinsichtlich ihres Adsorptionsverlaufes vergleichbar.

2. Berechnet man für die vergleichbaren Stoffe die relative H_2O- bzw. CO_2-Adsorption, so kommt man zu übereinstimmenden Werten, was als Beweis

dafür anzusehen ist, daß man die in der vorangegangenen Arbeit zur Errechnung der Gesamtoberfläche verwendete adsorbierte H_2O-Menge wirklich als der Oberfläche proportional betrachten darf.

3. Verschiedenheiten der chemischen Zusammensetzung kommen auch im Adsorptionsverlauf zum Ausdruck; dabei besteht zwischen H_2O- und CO_2-Adsorption weitgehende Parallelität.

4. Die Art der Vortrocknung ist von großem Einfluß auf Verlauf und Größe der Adsorption an Böden und Tonen.

II. Der zweite Hauptteil behandelt die Faktoren, die für den Verlauf der Adsorption maßgeblich sind. Die Feststellungen waren folgende:

1. Für nahe verwandte Böden ist der Verlauf der H_2O-Adsorption fast genau der gleiche.

2. Für einzelne Schlämmfraktionen von Tonen und Böden wechselt der Verlauf der H_2O-Adsorption entsprechend den Verschiedenheiten ihres chemischen und dispersoiden Aufbaus.

3. Der Rückgang des Adsorptionsvermögens von feineren zu gröberen Fraktionen hängt stark von der Art des untersuchten Stoffes ab.

4. Als wesentlicher Faktor für den Verlauf der H_2O-Adsorption konnte der Gehalt an organischer Substanz im Adsorbens wahrscheinlich gemacht werden.

5. Die Art der adsorbierten Kationen ist von sehr erheblichem Einfluß auf Verlauf und Größe der Adsorption.

6. Die durch die Kationen bedingten Besonderheiten in der Adsorption sind bei Böden und Tonen für H_2O ganz gleichartig.

7. Um ihren Einfluß auf die H_2O-Adsorption deutlich ausüben zu können, müssen die gebundenen Kationen in austauschbarer Form vorliegen.

8. Auch auf den Verlauf und die Menge der CO_2-Adsorption an einem Ton zeigte der Bestand an adsorbierten Kationen bedeutenden Einfluß.

III. Im letzten Hauptteil wurde die Richtigkeit der bisher vorgenommenen Oberflächenberechnungen nochmals geprüft. Es zeigte sich:

1. Die aus der H_2O-Adsorption berechneten absoluten Oberflächenwerte für eine Anzahl Böden liegen in derselben Größenordnung, wie die von anderen Forschern aus der Korngrößenverteilung berechneten. Da letztere Minimalwerte sind, die erstgenannten aber den Charakter von Maximalwerten haben, so ist anzunehmen, daß die aus der Adsorption berechneten Werte die richtige Größenordnung, wenn auch vielleicht noch nicht ganz die tatsächlichen Werte treffen.

2. Die bisher vorhandenen Adsorptionsformeln können wegen des verwickelten Aufbaus der betrachteten Adsorbentien noch nicht Anwendung finden.

IV. Die Arbeiten über Adsorption von Dämpfen und Gasen, insbesondere im Gebiet tiefer Drucke, sollen fortgesetzt werden.

Die Arbeit wurde in der Zeit von Herbst 1928 bis Winter 1929/30 im agrikulturchemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt, dessen Direktor, Herrn Professor Dr. P. Ehrenberg, ich für die Anregung zu derselben sowie für freundliche Anteilnahme meinen Dank sage. Auch Herrn Privatdozent Dr. E. Ungerer bin ich für sein reges Interesse an der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Hans Kuron, am 4. November 1904 zu Breslau als Sohn des Arztes Dr. Constantin Kuron geboren. Nach Erledigung meiner Schulzeit auf dem Realgymnasium zum Heil. Geist zu Breslau war ich von April bis Oktober 1923 praktisch auf einem Lehrgut der Landwirtschaftskammer Breslau tätig. Zum Wintersemester 1923/24 ließ ich mich an der Technischen Hochschule zu Breslau, Fakultät für Stoffwirtschaft, Fachrichtung Chemie immatrikulieren. Im Sommersemester 1928 legte ich daselbst die Diplom-Hauptprüfung ab.